

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина"

УДК 547.7/8

№ госрегистрации 01201282012

Инв.№

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

канд. физ.-мат. наук

В.В. Кружаев

«__» _____ 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

В рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры
инновационной России» на 2009-2013 годы

Шифр заявки «2012-1.2.2-12-000-1003-3324»

Соглашение на предоставление гранта от «31» августа 2012 г. № 14.А18.21.0817
(дополнительное соглашение № 1 от 18 марта 2013 г.)

по теме:

**Фотоактивные металлокомплексы и металлополимеры органических
материалов в качестве хемосенсоров высокоэнергетических веществ
(итоговый)**

Наименование этапа: «Получение металлоорганических соединений и полимеров.
Анализ сенсорных характеристик полученных материалов»

Руководитель НИР, докт. хим. наук

Э.В. Носова

подпись, дата

Екатеринбург 2013

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы,
д-р хим. наук, доцент

Э.В. Носова (разделы 1.2, 1.3, 2)

подпись, дата

Исполнители темы:
Д-р хим. наук, доцент

Г.В. Зырянов
(введение, заключение, раздел 1.1)

подпись, дата

Канд. хим. наук, н.с.

Д.С. Копчук (разделы 1.3, 2)

подпись, дата

Канд. хим. наук, м.н.с.

Т.В. Ступина (разделы 1.3, 2)

подпись, дата

Аспирант

К.Л. Обыденнов (разделы 1.3, 2)

подпись, дата

Студент

А.Ф. Хасанов (разделы 1.3, 2)

подпись, дата

Студент

А.А. Майер (разделы 1.3, 2)

подпись, дата

Студент

А.А. Чупахин (разделы 1.3, 2)

подпись, дата

Нормоконтролер,
к.х.н., с.н.с

С.К. Котовская

подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 154 с, 1 ч, 40 рис, 4 табл, 209 источников, 2 приложения.
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ, ОБНАРУЖЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ

Объектом исследования являются новые фотоактивные металлокомплексы и металлополимеры органических материалов для целевого обнаружения высокоэнергетических (взрывчатых) веществ в воздухе, на открытых поверхностях, в воде и органических жидкостях.

Цель работы - синтез мономолекулярных органических лигандов для эффективного конструирования различных типов металлоорганических фотолуминесцентных сенсоров для визуального обнаружения нитросодержащих соединений.

В работе осуществляется химическая модификация мономолекулярных органических лигандов с целью их последующего превращения в полимерные материалы с использованием полимераналогичных превращений.

Проведен целенаправленный синтез новых металлокомплексов с использованием лигандов 2,2'-бипиридинового типа на основе азапроизводных трифениленов и хинолинов. Синтезированы новые металлокомплексы хинолинов и пиреноиптиценов, представляющие интерес не только в качестве сенсоров, но и как основа фотолуминесцентных органических материалов. Впервые получен гибридный полимер, включающий в качестве мономеров остатки пиреноиптицена и азатрифенилена, осуществлено его комплексообразование, причем в литературе представлено минимальное количество подобных материалов.

Показана более высокая эффективность использования металлокомплексов азатрифениленов и (аза)хинолинов по сравнению со свободными лигандами в качестве высокоселективных хемосенсоров для нитросодержащих (взрывчатых) веществ – при комплексообразовании с металлом наблюдается сдвиг максимума испускания в спектре фотолуминесценции в длинноволновую область по сравнению со свободными лигандами, а также более ярко-выраженный сенсорный отклик полученных металлокомплексов при титровании растворами нитросоединений в растворе.

Разработанные в ходе выполнения проекта методы будут способствовать предотвращению возможных террористических атак, а также обнаружению загрязнения на месте прекративших свою работу военных объектов.

СОДЕРЖАНИЕ

Нормативные ссылки.....	5
Определения.....	6
Обозначения и сокращения.....	7
ВВЕДЕНИЕ	8
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	14
1. Теоретические исследования по методам синтеза химических сенсоров для обнаружения нитроароматических соединений.....	14
1.1. Аналитический обзор по методам фотолюминесцентного обнаружения высокоэнергетических веществ с использованием металлоорганических хемосенсоров	14
1.1.1. Область применения рассматриваемых сенсоров.....	14
1.1.2. Металлоорганические хемосенсоры.....	17
1.1.3. Люминесцентное обнаружение нитроароматических соединений с использованием гибридных сопряженных полимеров.....	22
1.1.4. Люминесцентное обнаружение нитроароматических соединений с использованием сопряженных полимеров.....	27
1.1.5. Люминесцентное обнаружение нитроароматических соединений с использованием микро- и нанопористых материалов.....	27
1.1.6. Хемосенсоры на основе арен-метал-координированных соединений.....	29
1.1.7. Хемосенсоры на основе металлополимеров.....	30
1.2. Аналитический обзор по методам получения лигандов для металлоорганических хемосенсоров для обнаружения высокоэнергетических соединений	33
1.2.1. Лиганды с N,O-окружением.....	33
1.2.2. Лиганды с N,N,O-окружением.....	51
1.2.3. Лиганды с N,O,O-окружением.....	55
1.2.4. Лиганды с N,N-окружением.....	56
1.3. Синтез лигандов для получения металлоорганических сенсоров.....	67
1.3.1. Получение полиядерных конденсированных лигандов взаимодействием замещенных 1,2,4-триазинов с различными диенофилами.....	67
1.3.2. Получение азатрифениленов взаимодействием 3-R-1,2,4-триазин-5(4H)-онов с циклогексаноном и последующей ароматизацией	84
1.3.3. Новые фторсодержащие лиганды.....	86
1.3.4. Методики получения соединений.....	90
2. Получение металлоорганических соединений и полимеров. Анализ сенсорных характеристик полученных материалов	
2.1. Получение металлоорганических соединений	113
2.2. Получение металлополимеров.....	120
2.3. Методики получения металлокомплексов и металлополимеров.....	123
2.4. Анализ сенсорных характеристик полученных материалов	129
3. Возможность использования материалов и результатов НИР в образовательном процессе.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	137
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	139
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	153

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем отчете о НИР использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001 Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления

ГОСТ 1.5-93 Государственная система стандартизации РФ. Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов

ГОСТ 2.105-95 Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам

ГОСТ 2.111-68 Единая система конструкторской документации. Нормоконтроль

ГОСТ 6.38-90 Унифицированные системы документации. Система организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов

ГОСТ 7.1-84 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления

ГОСТ 7.9-95 (ИСО 214-76) Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Основные требования и правила

ГОСТ 7.54-88 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Представление численных данных о свойствах веществ и материалов в научно-технических документах. Общие требования

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями

Высокоэнергетические материалы - взрывчатые вещества, пороха, компоненты и составы твердых ракетных топлив, пиротехнические композиции

Электронный нос - устройство, использующее в качестве сенсорного элемента один или несколько высокоэффективных сенсоров для оптического и/или электрохимического обнаружения нитросодержащих соединений

Сенсор (датчик) - первичный преобразователь, элемент измерительного, сигнального, регулирующего или управляющего устройства системы, преобразующий контролируемую величину в удобный для использования сигнал

Металлорганические соединения — органические соединения, в молекулах которых существует связь атома металла с атомом/атомами углерода.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ТНТ – 2,4,6-тринитротолуол

МОС – металлоорганические соединения

ДНТ – 2,4-динитротолуол

ТНБ – тринитробензол

ТАТБ – 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

НБ – нитробензол

ВВ – взрывчатые вещества

ТЭА – триэтиламин

ДМСО – диметилсульфоксид

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и практическое использование химических сенсоров для обнаружения высокоэнергетических (взрывчатых) соединений является одним из перспективных направлений в аналитической и прикладной химии. В частности, в литературе последних лет широко преобладает концепция так называемого «электронного носа» - устройства, использующего в качестве сенсорного элемента один или несколько высокоэффективных сенсоров для оптического и/или электрохимического обнаружения нитросодержащих соединений [1], в конечном итоге могущего составить полноценную альтернативу служебным собакам. 2,4,6-Тринитротолуол (тол, тротил, ТНТ) и его различного рода структурные аналоги (пикриновая кислота, тетрил и т.д.) являются основными объектами обнаружения для такого рода устройств, вследствие широкой употребимости взрывчатых смесей и композиций (известно до 50 смесей) [2], основанных на ТНТ и его аналогах, а также возможностью насыщения парами ТНТ и других не тротилсодержащих взрывчатых смесей в условиях совместного хранения.

Одной из наиболее актуальных и интересных задач специалистов в области прикладной органической и аналитической химии является разработка высокоселективных химических сенсоров, а также чувствительных и быстрых методов детектирования и количественного определения высокоэнергетических (взрывчатых) веществ. Решение такой задачи может способствовать предотвращению возможных террористических атак, а также обнаружению загрязнения на месте прекративших свою работу военных объектов, посвященных детектированию различными методами, в том числе физическими, физико-химическими, химико-биологическими и биологическими высокоэнергетических веществ и композиций различной природы. Тем не менее, единоличным лидером в решении такого рода задач являются служебно-розыскные собаки. Согласно общепринятому механизму обоняния собаки анализируемое вещество взаимодействует с запаховыми рецепторами – обонятельными нейронами, соединенными через свой аксон с центральной нервной системой и генерируется нервный импульс. Причем собачий нос является универсальным детектором практически всех видов взрывчатых веществ и позволяет одновременно обнаруживать сразу несколько веществ или анализируемое вещество в смеси с другими. При всех своих достоинствах собаки обладают серьезными недостатками, как то: невозможность обеспечивать скрытный и безопасный мониторинг больших объемов пространства, зависимость от погодных условий, психо-физиологические особенности поведения и т.д.. Закономерным является появление сенсорных устройств, симулирующих поведение собачьего носа, так

называемых «искусственных носов», но использующих физические методы для эффективного и, самое главное, скрытного, быстрого и безопасного обнаружения взрывчатых веществ и композиций.

Например, основываясь на наличии в структуре запаховых рецепторов свободных функциональных аминогрупп, которые в свою очередь способны к образованию окрашенных сигма-комплексов Мейзенгеймера с нитроароматическими соединениями, были внедрены колориметрические индикаторы для ТНТ и его производных, а также комбинированный наноразмерный сенсор на основе аминифункционализованного полевого транзистора.

Традиционными материалами для обнаружения высокоэнергетических нитросоединений (главным образом нитроароматических соединений) являются полиацетилены, органические полиметаллолы. В данных сенсорах используют принцип тушения флуоресценции вследствие образования донорно-акцепторных нефлуоресцентных комплексов с нитроароматическими соединениями. В большинстве своем данные сенсорные материалы способны к обнаружению только 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) и его близких ароматических аналогов, вследствие его плоской структуры и способности к π - π взаимодействию с флуоресцентными молекулами сенсора). Поэтому данные соединения малоэффективны для обнаружения других взрывчатых веществ, неароматической и непланарной структуры (например гексоген, октоген, ТЕН, перекись ацетона). В этой связи значительный интерес представляет синтез материалов и сенсоров трехмерной структуры. Например, гетеро(ароматические) производные 9,10-дигидро-9,10[2,1]-бензоантрацена (триптицена) при обнаружении паров ТНТ проявляют эффективность, сопоставимую с эффективностью описанных выше полимерных сенсорных материалов, что возможно объяснить инкапсулированием нитроароматических соединений внутри трехмерной молекулы. Подобным образом производные трифенилена инкапсулируют нитробензол с образованием стабильного донорно-акцепторного комплекса, сопровождающегося тушением фотолюминесценции.

В составе полимерных матриц органо-неорганические мономолекулярные сенсоры способны к эффективному обнаружению ТНТ и его производных.

Металлоорганические соединения объединяют в себе все достоинства описанных выше органических сенсоров: они обладают интенсивной фотолюминесценцией, они способны к тушению фотолюминесценции в присутствии соединений-тушителей. В дополнение, введение координационного металлоцентра в структуру сенсора позволяет получать сенсорные материалы различной размерности (от 2D до 3D, в зависимости от

координационного числа металла), что позволяет получать высокопористые материалы, эффективные для обнаружения различных типов высокоэнергетических веществ.

Еще одним достоинством металлоорганических сенсорных материалов является то, что ряд металлов обладает собственным характеристичным испусканием в видимой области. Некоторые лантаниды (самарий, европий, тербий и диспрозий) люминесцентны. Хотя люминесценция простых неорганических солей этих ионов является слабой, она значительно возрастает при хелатировании иона соответствующим лигандом. Диапазон поглощения металлокомплекса зависит в первую очередь от природы лиганда, в то время как диапазон испускания является характеристичным для иона металла вследствие внутримолекулярной передачи энергии от лиганда к центральному иону. Органический лиганд поглощает энергию и переходит из синглетного основного состояния S_0 на один из колебательных подуровней первого синглетного возбужденного состояния S_1 , где быстро теряет избыток колебательной энергии. Далее имеются два возможных развития событий: происходит или релаксация по пути $S_1 \rightarrow S_0$ (флуоресценция лиганда), или переход в одно из триплетных состояний T_1 . Из триплетного состояния молекула может совершить запрещенный по спину излучательный переход в основное состояние $T_1 \rightarrow S_0$ (молекулярная фосфоресценция), или могут иметь место безизлучательные переходы. Кроме этого, внутримолекулярный перенос энергии может происходить из триплетного возбужденного состояния лиганда на соответствующий 5D -энергетический уровень (резонансный уровень) центрального иона металла, который в свою очередь может совершить переход в его собственное синглетное возбужденное состояние и впоследствии генерировать характеристичное излучение (люминесценция иона).

Имеются два механизма, объясняющие природу триплет-синглетного переноса энергии от донора к акцептору. Декстер предложил механизм, согласно которому экситоны переходят между атомными группами непосредственно, эффективность процесса при этом определяется природой и степенью перекрывания орбиталей взаимодействующих систем. Формально такой переход является запрещенным по спину, однако, этот процесс возможен, если экситон донора подвергается распаду и передается акцептору посредством электронного обмена. В ряде случаев такой процесс считается маловероятным, т.к. при этом требуется распад экситона донора. Фёрстер развил альтернативную теорию, по которой молекулярные диполи соединяются и передают энергию. В такой ситуации эффективность передачи энергии определяется следующим уравнением:

$$\eta_{ET} = k_{ET} / (k_{ET} + k_r + k_{nr}) = 1 / (1 + (r/r_0)^6), \text{ где:}$$

k_{ET} – скорость энергопереноса, k_r и k_{nr} – скорости излучательной и безизлучательной отдачи энергии донором, r – расстояние донор-акцептор, r_0 – расстояние, на которое энергия передается с вероятностью 50%.

В данной теории k_{ET} и k_r пропорционально силе осциллятора переноса. Эффективность передачи энергии практически не зависит от силы осциллятора, если $k_r \ll k_{\text{nr}}$, т.е. если донор эффективно фосфоресцирует, то механизм триплет-синглетной передачи энергии является разрешенным в рамках данной теории. Ферстер предсказал наличие такие переносов, а позже данный подход был подтвержден экспериментально. Такой механизм, в частности, объясняет передачу энергии в условиях, когда антенна не задействована непосредственно для хелатирования катиона лантанида.

Поскольку значение энергии возбужденных состояний для разных катионов лантанидов достаточно сильно различается, то маловероятным является то, что один и тот же лиганд может образовывать эффективно люминесцирующие комплексы с различными лантанидами.

Таким образом, если подобрать хромофорную часть лиганда таким образом, что при контакте на молекулярном уровне лиганда и высокоэнергетического вещества будет изменяться энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$ (в результате чего флуоресценция лиганда потухнет), или переход в одно из триплетных состояний T_1 , соответственно будет невозможным передача энергии катиону лантанида и фосфоресценция не возникнет. Таким образом, можно будет создать металлокомплекс или металлополимер, чувствительный к воздействию паров высокоэнергетических веществ. Кроме того, в случае нитросоединений следует учитывать возможность координации атомов кислорода нитрогрупп, являющихся слабыми основаниями Льюиса к хелатированному металлу, сопровождающееся интенсивным тушением флуоресценции. На примере металлоид-содержащих (Si, Ge) материалах было уже доказано, что Льюисовы взаимодействия интенсифицируют процесс тушения фотолюминесценции, за счет улучшения электронной коммуникации между донором и акцептором.

Следует отметить, что до настоящего времени наиболее распространены металлоорганические сенсоры высокоэнергетических веществ, включающее в свой состав переходные металлы, например широко описано тушение флуоресценции цинковых или никелевых саленов в присутствии нитросоединений за счет пи-пи-взаимодействия лиганда и нитроароматического соединения.

По аналогичному принципу действуют металлоорганические сенсоры, основанные на металлах группы лантаноидов. В присутствии нитро-содержащих органических или неорганических соединений происходит тушение фосфоресценции европиевого или

тербиевого металлокомплекса за счет координирования атомов кислорода нитрогрупп к хелатированному катиону Eu^{3+} или Tb^{3+} .

Широкое развитие также получили материалы для обнаружения высокоэнергетических соединений, образованные посредством получения микропористых металлоорганических архитектур (Microporous metal–organic frameworks (ММОFs)). Например, 4,4',4''-Трис[этинил-*транс*-Pt(PEt₃)₂(NO₃)] трифениламин в смеси с 1,3-бис(3-пиридил)изофталамидом показал свою высокую эффективность для обнаружения нитроароматических соединений в растворах. Благодаря особой геометрии, шесть флуоресцентных ацетиленидов платины образуют полость, комплиментарную нитроароматическим соединениям. В результате тесного контакта происходит тушение флуоресценции сразу нескольких молекул, образующих супрамолекулярный ансамбль, подобно тому, как это происходит в полимерах. Полученные значения констант Штерна–Фольмера (ТНТ, $K_{SV} = 2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$; ПК, $K_{SV} = 5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) приближаются к значениям, полученным для полимерных органических или металлоид-содержащих сенсоров.

Аналогичным образом комплекс [Zn2(bpdс)2(bpee)] (bpdс=4,4'-дифенилкарбоксилат; bpee=1,2-бипиридилэтен) образует мелкопористую супрамолекулярную архитектуру, способную к эффективному икапсулированию и визуальному распознаванию паров 2,4-ДНТ и 2,3-диметил-2,3-динитробутана через тушение фотолюминесценции. Фотолюминесцентная супрамолекулярная архитектура, полученная взаимодействием ацетата цинка с пи-сопряженным лигандом – 5-(4-карбоксифенилэтинил)-изофталевой кислотой, способна обнаруживать растворенный в воде 2,4-ДНТ и ТНТ.

В последние годы значительный интерес исследователей проявляется к полимерным металлоорганическим соединениям, так называемым металлополимерам. Сочетание свойств металлоорганического соединения (перспективных фотофизических характеристик, полупроводниковых и магнитных свойств и т.д.) со свойствами органических полимеров (механическая прочность, растворимость в органических растворителях, способность приводить к получению материалов различных геометрических размеров и форм) приводит к получению новых поколений материалов с разнообразным применением. При использовании металлополимеров в качестве сенсорных материалов можно ожидать их повышенную способность к обнаружению разного рода аналитов, вследствие наличие множества сенсорных фрагментов в молекуле, способность к быстрой миграции электрона или энергии вдоль молекулы (поведение «молекулярного провода»). Металлополимеры уже хорошо зарекомендовали себя в качестве эффективных сенсорных материалов для обнаружения отравляющих веществ, а

также оксидов азота.

Таким образом, весьма актуальным представляется конструирование металлоорганических мономеров и полимеров, способных к обнаружению высокоэнергетических веществ через различные типы механизмов изменения фотолюминесценции. В этом случае полученный материал будет способен к одновременному распознаванию нескольких веществ, что важно для распознавания взрывчатых смесей, а также, в связи с тем что в его составе находится целевой сенсор, синтезированный в соответствии рассчитанной моделью, материал будет способен к распознаванию целевых веществ в смеси с другими, что будет уменьшать вероятность ложных срабатываний.

Настоящий проект посвящен исследованию и разработке новых фотоактивных металлокомплексов и металлополимеров органических материалов в качестве хемосенсоров высокоэнергетических веществ.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Теоретические исследования по методам синтеза химических сенсоров для обнаружения нитроароматических соединений

1.1. Аналитический обзор по методам фотолюминесцентного обнаружения высокоэнергетических веществ с использованием металлоорганических хемосенсоров

1.1. Область применения рассматриваемых сенсоров

Одной из наиболее актуальных и интересных задач специалистов в области прикладной органической и аналитической химии является разработка высокоселективных химических сенсоров, а также чувствительных и быстрых методов детектирования и количественного определения высокоэнергетических (взрывчатых) веществ. Решение такой задачи может способствовать предотвращению возможных террористических атак, а также обнаружению загрязнения на месте прекративших свою работу военных объектов. В последние годы наблюдается лавинообразное увеличение числа работ, в том числе обзорных статей и монографий, посвященных детектированию высокоэнергетических веществ различными методами, в том числе физическими, физико-химическими, химико-биологическими и биологическими высокоэнергетических веществ и композиций различной природы [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9]. Традиционными методами обнаружения нитросодержащих ВВ являются физические (как правило разрушающие) методы, основанные на использовании различного рода ионизирующих излучений (ИК, терагерц, рентгеновского, лазера и т. д.) и химические методы, основанные на использовании ковалентных и нековалентных (что более предпочтительно) взаимодействий между органическими (или органо-неорганическими) молекулами-индикаторами (сенсорами) и нитросоединениями. Наиболее перспективными из химических приемов обнаружения нитросодержащих ВВ являются методы, основанные на использовании тушения фотолюминесции сопряженных полимерных сенсоров при фотовозбуждении в присутствии ВВ. Тушении фотолюминесценции в этом случае происходит вследствие переноса электрона (экситона) с ВЗМО сенсора (донора) на НСМО нитросоединения (акцептора).

В последнее десятилетие флуоресцентные сенсоры, основанные на использовании «малых молекул» (мономеров, коротких дендримеров и олигомеров) представляют серьезную конкуренцию традиционным полимерным сенсорам. Основными

достоинствами таких соединений являются: возможность направленного синтетического дизайна, основанного на теоретических расчетах и математическом моделировании с целью адаптирования сенсора под конкретный тип обнаруживаемого вещества, относительная синтетическая доступность (малое количество синтетических стадий), возможность реализации различных типов тушения флуоресценции, а отсюда и возможность обнаружения практически всех типов известных нитросодержащих взрывчатых веществ. Отсутствие длинной полимерной цепи является главным принципиальным отличием «малых молекул» от сопряженных полимеров. Сопряженные полимеры при контакте с нитроароматическими соединениями в основном демонстрируют тушение флуоресценции статического характера, т. к. имеет место образование молекулярных комплексов, вследствие множественности межмолекулярных взаимодействий между мономерными фрагментами полимера и молекулами анализируемого вещества посредством π - π -взаимодействий. При фотовозбуждении при быстрой миграции экситона вдоль полимерной цепи (или, реже, через пространство) к месту контакта с аналитом реализуется тушение флуоресценции. Причем с ростом полимерной цепи эффективность обнаружения (нитроароматических соединений) возрастает, т. к. полимер в целом все еще ведет себя как одна молекула, но при этом в нем сгенерировано множество рецепторных фрагментов. В случае «малых молекул», наоборот, одна молекула аналита взаимодействует с рецепторным фрагментом одной целой молекулы сенсора, поэтому эффективность обнаружения практически напрямую зависит от концентраций сенсора и аналита (нитросоединения). В связи с вышесказанным одним из возможных путей увеличения эффективности обнаружения нитросодержащих ВВ «малыми молекулами» является использование органических или неорганических полимерных матриц, содержащих растворенные сенсоры для усиления комплексообразования с анализируемым веществом (нитроароматическим соединением) или для возможности межмолекулярной миграции экситона (через пространство).

Металлоорганические соединения объединяют в себе все достоинства описанных выше сенсоров: они обладают интенсивной фотолюминесценцией, они способны к тушению фотолюминесценции в присутствии соединений-тушителей. В дополнение, введение координационного металлоцентра в структуру сенсора позволяет получать сенсорные материалы различной размерности (от 2D до 3D, в зависимости от координационного числа металла), что позволяет получать высокопористые материалы, эффективные для обнаружения различных типов высокоэнергетических веществ.

Еще одним достоинством металлоорганических сенсорных материалов является то, что ряд металлов обладает собственным характеристичным испусканием в видимой

области. Некоторые лантаниды (самарий, европий, тербий и диспрозий) люминесцентны. Хотя люминесценция простых неорганических солей этих ионов является слабой, она значительно возрастает при хелатировании иона соответствующим лигандом. Диапазон поглощения металлокомплекса зависит в первую очередь от природы лиганда, в то время как диапазон испускания является характеристичным для иона металла [10], [11], [12] вследствие внутримолекулярной передачи энергии от лиганда к центральному иону. Органический лиганд поглощает энергию и переходит из синглетного основного состояния S_0 на один из колебательных подуровней первого синглетного возбужденного состояния S_1 , где быстро теряет избыток колебательной энергии. Далее имеются два возможных развития событий: происходит или релаксация по пути $S_1 \rightarrow S_0$ (флюоресценция лиганда), или переход в одно из триплетных состояний T_1 . Из триплетного состояния молекула может совершить запрещенный по спину излучательный переход в основное состояние $T_1 \rightarrow S_0$ (молекулярная фосфоресценция), или могут иметь место безизлучательные переходы. Кроме этого, внутримолекулярный перенос энергии может происходить из триплетного возбужденного состояния лиганда на соответствующий 5D -энергетический уровень (резонансный уровень) центрального иона металла, который в свою очередь может совершить переход в его собственное синглетное возбужденное состояние и впоследствии генерировать характеристичное излучение (люминесценция иона).

Имеются два механизма, объясняющие природу триплет-синглетного переноса энергии от донора к акцептору. Декстер предложил механизм, согласно которому экситоны переходят между атомными группами непосредственно, эффективность процесса при этом определяется природой и степенью перекрывания орбиталей взаимодействующих систем. Формально такой переход является запрещенным по спину, однако, этот процесс возможен, если экситон донора подвергается распаду и передается акцептору посредством электронного обмена. В ряде случаев такой процесс считается маловероятным, т.к. при этом требуется распад экситона донора [13]. Фёрстер развил альтернативную теорию, по которой молекулярные диполи соединяются и передают энергию [14]. В такой ситуации эффективность передачи энергии определяется следующим уравнением:

$$\eta_{ET} = k_{ET} / (k_{ET} + k_r + k_{nr}) = 1 / (1 + (r/r_0)^6), \text{ где:}$$

k_{ET} — скорость энергопереноса, k_r и k_{nr} — скорости излучательной и безизлучательной отдачи энергии донором, r — расстояние донор-акцептор, r_0 — расстояние, на которое энергия передается с вероятностью 50%.

В данной теории k_{ET} и k_T пропорционально силе осциллятора переноса. Эффективность передачи энергии практически не зависит от силы осциллятора, если $k_T \ll k_{nr}$, т.е. если донор эффективно фосфоресцирует, то механизм триплет-синглетной передачи энергии является разрешенным в рамках данной теории. Ферстер предсказал наличие такие переносов [15], а позже данный подход был подтвержден экспериментально [16]. Такой механизм, в частности, объясняет передачу энергии в условиях, когда антенна не задействована непосредственно для хелатирования катиона лантанида.

Поскольку значение энергии возбужденных состояний для разных катионов лантанидов достаточно сильно различается, то маловероятным является то, что один и тот же лиганд может образовывать эффективно люминесцирующие комплексы с различными лантанидами.

Таким образом, если подобрать хромофорную часть лиганда таким образом, что при контакте на молекулярном уровне лиганда и высокоэнергетического вещества будет изменяться энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$ (в результате чего флуоресценция лиганда потухнет), или переход в одно из триплетных состояний T_1 , соответственно будет невозможным передача энергии катиону лантанида и фосфоресценция не возникнет. Таким образом, можно будет создать металлокомплекс или металлополимер, чувствительный к воздействию паров высокоэнергетических веществ. Кроме того, в случае нитросоединений следует учитывать возможность координации атомов кислорода нитрогрупп, являющихся слабыми основаниями Льюиса к хелатированному металлу, сопровождающееся интенсивным тушением флуоресценции.

Например, в металлоид-содержащих (Si, Ge) материалах было уже доказано, что Льюисовы взаимодействия интенсифицируют процесс тушения фотолюминесценции, за счет улучшения электронной коммуникации между донором и акцептором [17].

1.1.2. Металлоорганические хемосенсоры

До настоящего времени наиболее распространены металлоорганические сенсоры нитросодержащих высокоэнергетических веществ, включающее в свой состав переходные металлы. Так, обширно описано тушение флуоресценции цинковых или никелевых саленоев в присутствии нитросоединений [18] за счет π - π -взаимодействия лиганда и нитроароматического соединения.

Флуоресцентные комплексы Zn(салицилатимины) **1.1**, **1.2** (рис. 1.1) демонстрируют комбинированное статическое и динамическое тушение флуоресценции в присутствии ДНТ ($K_{SV} = 2\text{--}10 \text{ M}^{-1}$) и других нитросодержащих соединений [19, 20]. Это уникальное

свойство позволило объединить данные соединения в своего рода наборы для обнаружения нитроароматических соединений. Каждое из нитроароматических соединений дает свой характеристический отклик на флуоресценцию сенсора. Последовательность показаний каждого сенсора, полученных в присутствии нитроароматических соединений, даёт гистограмму величин откликов (показаний) сенсоров, и таким образом каждое из нитроароматических соединений получает свой «отпечаток пальца», обеспечивающий его однозначную идентификацию.

Для повышения эффективности тушения флуоресценции в присутствии нитроароматических соединений предполагается поместить данные сенсоры в полимерные матрицы. Подобная сенсорная матрица была использована для обнаружения смоделированных минных полей. Для этого набор органических сенсоров был помещен на поверхность кремниевых микрогранул, причем каждый из сенсоров отвечал только за определенный тип взрывчатых веществ. При нанесении изготовленной матрицы на поверхность опто-волоконного источника УФ света при контакте с парами ТНТ и ДНТ происходит тушение флуоресценции. Причем точность обнаружения достигала до 95-98 % [21].

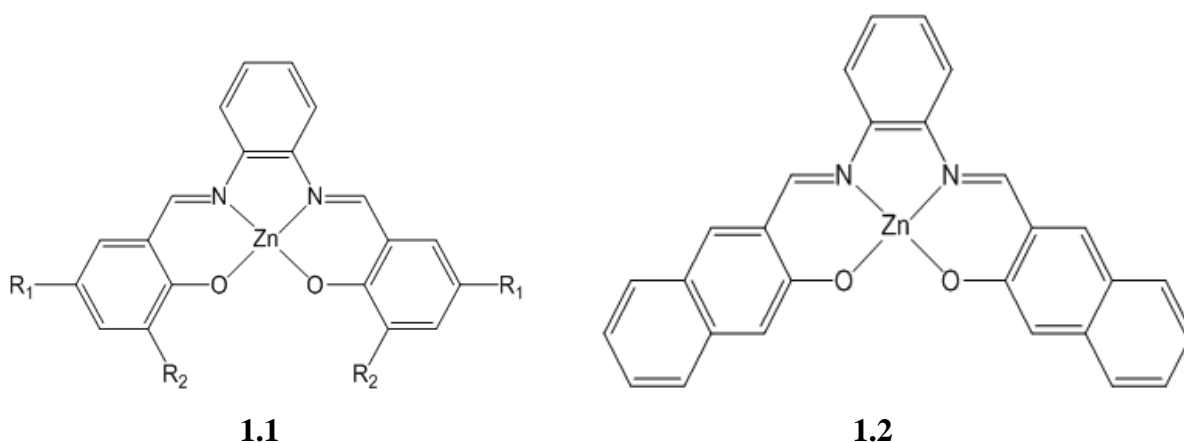


Рис. 1.1. Структура Zn(салицилатиминов) (1.1, 1.2)

Салены Ni(II), Co(II), Cu(II) взаимодействуют с 1,3,5-тринитробензолом с образованием донорно-акцепторных комплексов. В комплексообразовании участвует только один лиганд [22]. При этом тип используемого металла никак не влияет на структуру кристаллической решетки (сохраняются внутримолекулярные взаимодействия в молекуле салена), а лишь определяет расстояние между лигандом и ТНБ (3.111(Co), 3.347(Ni), 3.351(Cu)). Расположение ТНБ относительно лиганда соответствует максимуму перекрывания π - π^* облаков.

В отличие от предыдущих соединений бис(N-алкил-2-окси-4-(1-нафтоилокси)бензалдимида)медь(II), с введенными дополнительными нафталиновыми

циклами на периферии молекулы комплекса взаимодействует с 1,3,5-тринитробензолом с образованием комплекса 4:1, где каждая молекула ТНБ перекрывает ароматический фрагмент комплекса [23].

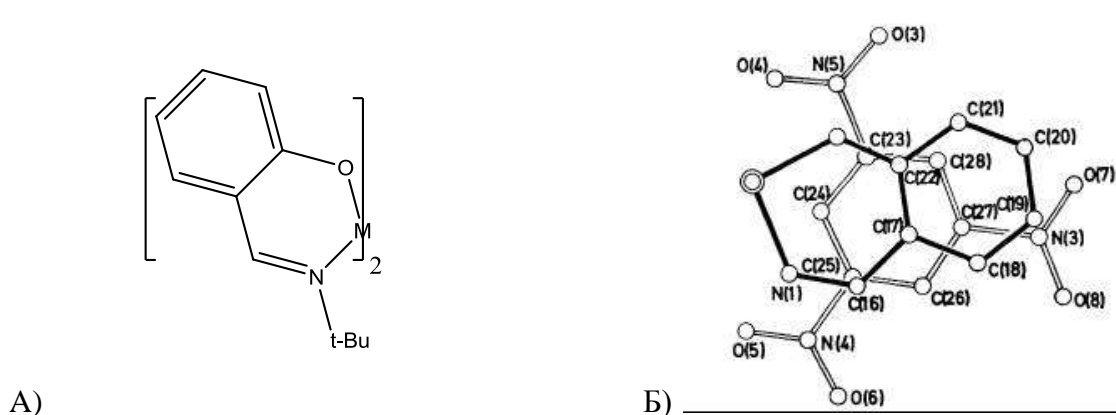
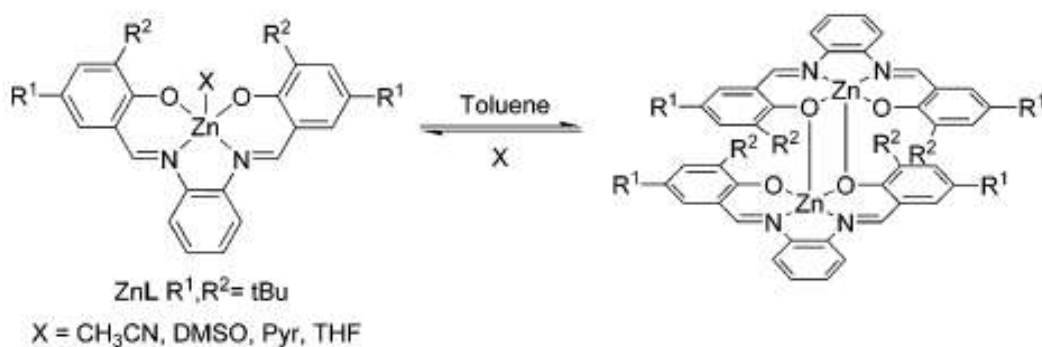


Рис. 1.2. Химическая структура бис-(N-t-бутилсалицилидениминато)-(Co(II),Ni(II),Cu(II)) (А). Взаимная ориентация ТНБ и лиганда в кристаллической решетке бис-(N-t-бутилсалицилидениминато)-Cu(II) (Б).

В источнике [24] авторы предполагают, что в селенах цинка **3** в присутствии неспособного к пи-пи взаимодействию 2,3-диметил-2,3-динитробутана (компонента пластиковых взрывчаток), происходит координирование атомов кислорода нитрогрупп, являющихся слабыми основаниями Льюиса к хелатированному цинку и при этом вызывается тушение флуоресценции. До настоящего времени это единственный эффективный металлоорганический хемосенсор на 2,3-диметил-2,3-динитробутан.

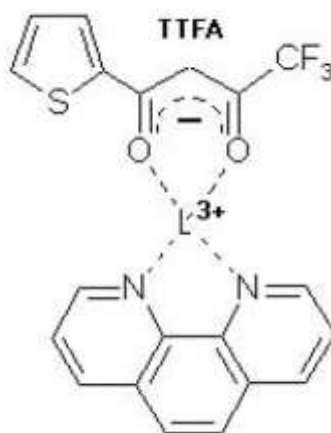


1.3

Рис. 1.3. Химическая структура селенов **3**

По аналогичному принципу действуют металлоорганические сенсоры, основанные на органических хелатах металлов группы лантаноидов [25]. В органических растворах в присутствии нитросодержащих органических или неорганических соединений происходит тушение фосфоресценции европиевого или тербиевого металлокомплекса за счет

координирования атомов кислорода нитрогрупп к хелатированному катиону Eu^{3+} или Tb^{3+} . Такой метод обнаружения использовался впервые и ранее показал свою эффективность для проявления отпечатков пальцев на поверхностях [26].



1.4

L = Tb, Eu

Рис. 1.4. Химическая структура хемосенсоров 1.4

Широкое развитие также получили материалы для обнаружения высокоэнергетических соединений, образованные посредством получения микропористых металлоорганических архитектур (Microporous metal–organic frameworks (ММОFs)). Например, 4,4',4''-Трис[этинил-*транс*-Pt(PEt₃)₂(NO₃)] трифениламин в смеси с 1,3-бис(3-пиридил)изофталамидом показал свою высокую эффективность для обнаружения нитроароматических соединений в растворах. Благодаря особой геометрии, шесть флуоресцентных ацетиленидов платины образуют полость, комплиментарную нитроароматическим соединениям. В результате тесного контакта происходит тушение флуоресценции сразу нескольких молекул, образующих супрамолекулярный ансамбль, подобно тому, как это происходит в полимерах. Полученные значения констант Штерна–Фольмера (ТНТ, $K_{SV} = 2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$; ПК, $K_{SV} = 5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) приближаются к значениям, полученным для полимерных органических или металлоид-содержащих сенсоров [27].

Аналогичным образом, описанный Д. Ли и соавторами, комплекс [Zn₂(bpdc)₂(bpee)] (bpdc=4,4'-дифенилкарбоксилат; bpee=1,2-бипиридилэтен) образует мелкопористую супрамолекулярную архитектуру, способную к эффективному икапсулированию и визуальному распознаванию паров 2,4-ДНТ и 2,3-диметил-2,3-динитробутана через тушение фотолюминесценции [28]. В данном случае высокая поверхность контакта материала, сопряженная с его превосходными фотолюминесцентными характеристиками, способствует успешному обнаружению нитросодержащих аналитов.

Позднее этот авторский коллектив описал получение высокоэффективного пористого материала на основе цинкового комплекса 4,4'-бипиридина, 4,4'-

оксобисбензойной кислоты и N,N'-диметилацетамида. Наблюдается интенсивное тушение фотолюминесценции в присутствии паров нитробензола и 2,4-ДНТ, причем зависимость скорости тушения от летучести нитроароматического соединения прямо пропорциональна [29].

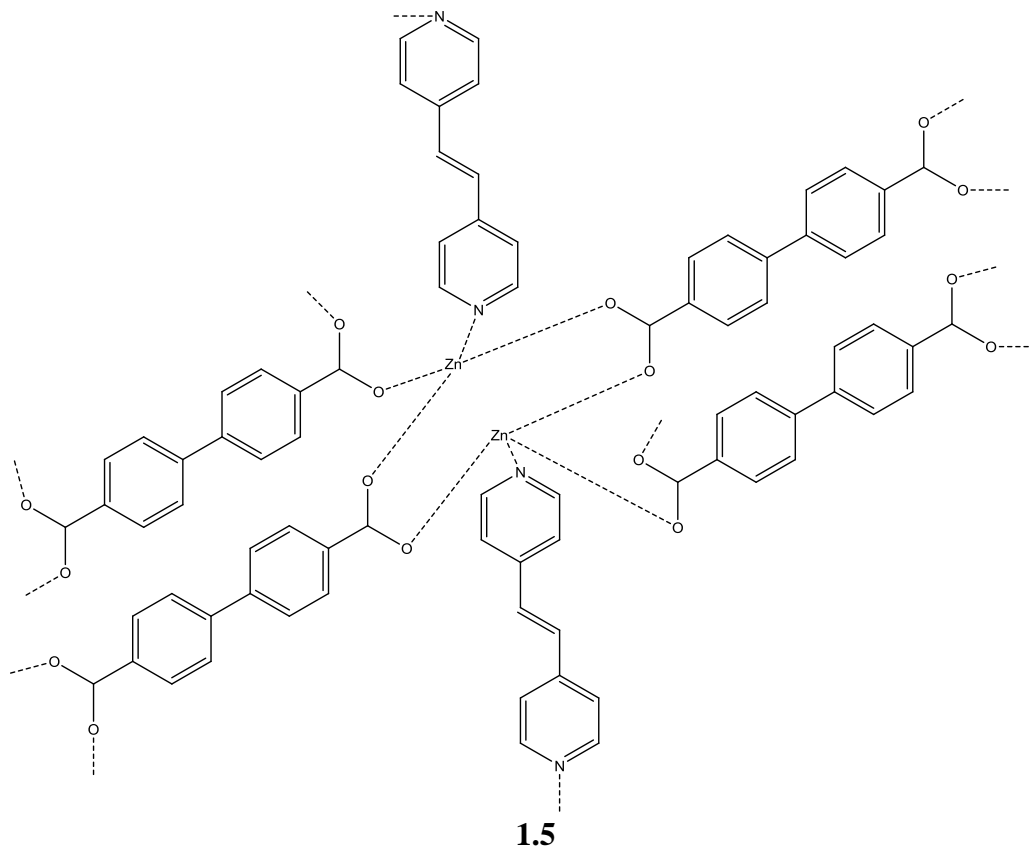


Рис. 1.5. Фрагмент металлоорганического материала **1.5**

Фотолюминесцентная супрамолекулярная архитектура, полученная взаимодействием ацетата цинка с π -сопряженным лигандом – 5-(4-карбоксифенилэтинил)-изофталевой кислотой, способна обнаруживать растворенный в воде 2,4-ДНТ и ТНТ [30].



Рис. 1.6. Структура супрамолекулярного сенсора **1.6**

1.1.3. Люминесцентное обнаружение нитроароматических соединений с использованием гибридных сопряженных полимеров

Особо следует отметить использование для обнаружения ТНТ и его производных так называемых гибридных сопряженных полимеров, как, например, органо-неорганические полимеры, органические полимеры, ковалентно и нековалентно связанные с неорганическими кластерами, и т. д. Преимуществами, привнесенными неорганической компонентой, такого рода материалов над традиционными органическими полимерами являются повышенная механическая, термическая и фотохимическая стабильность. Преимущества гибридных материалов над традиционными неорганическими композитами следующие:

- возможность введения в органическую матрицу практически любого неорганического кластера или нанокомпозита с заданными оптическими (флуоресценция или фосфоресценция) свойствами;
- в отличие от неорганических композитов, получение которых требует критических значений температуры и давления, получение гибридных полимеров происходит в условиях получения традиционных органических полимеров благодаря большому удельному весу органической составляющей в общем весе гибридного полимера или благодаря образованию неорганических ансамблей из малых органических или неорганических фрагментов с участием ковалентных или нековалентных связей;
- благодаря малому размеру неорганических частиц в полученном полимере отсутствует эффект рассеивания света, что обуславливает превосходные оптические свойства.

Например, полученный с использованием полимерных превращений гибридный поли(тетрафенилен-ко-циклотрифосфазен) **1.7** (рис. 1.7) обнаруживает интенсивное тушение флуоресценции в твердом состоянии, а также в виде суспензии в органических растворителях в присутствии ТНТ (100 ppm) (*ppm* – одна миллионная часть) и пикриновой кислоты (50 ppm). Причем в присутствии пикриновой кислоты наблюдается полное тушение флуоресценции за счет дополнительной возможности переноса энергии от донорного полимера к акцепторной ПК [31].

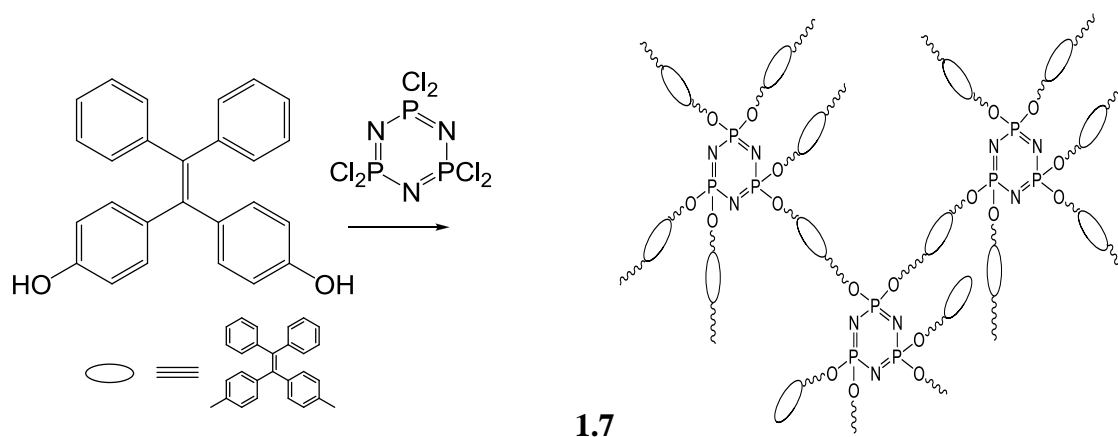


Рис. 1.7. Получение и структура поли(тетрафенилен-ко-циклотрифосфазена) **1.7**.

Полиэтиленгликоль-полидиметисилоксановый сополимер, полученный действием липазы *Candida antarctica* на полиэтиленгликоль и полидиметоксисилоксан в отсутствии растворителя, имеет высокопористую структуру, но не проявляет флуоресцентных свойств. При сополимеризации данного полимера, а также полиэтиленгликоля с 4,8-диметилкумарином были получены флуоресцентные полимерные материалы **1.8** (рис. 1.8).

Аморфная высокопористая структура полученных полимеров обеспечивает транспорт ТНТ и ДНТ внутрь полимера, что позволяет обнаруживать данные нитросоединения в воздухе в концентрациях до нескольких частиц на миллиард [32].

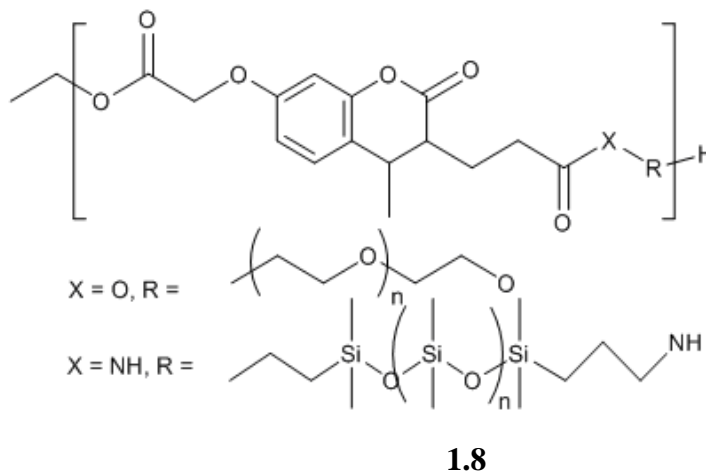


Рис. 1.8. Структура полимеров **1.8**

Полиметаллолы и полисиланы проявляют уникальные фотофизические и механические свойства, что делает их весьма перспективными для обнаружения нитроароматических соединений [33]. К примеру, высокая упорядоченность структуры фторированных полисиланов обеспечивает высокую скорость миграции экситона вдоль полимерной цепи, и, как следствие, превосходные фотофизические и сенсорные характеристики. В поли(3,3,3-трифторпропилметилсилане) **1.9** (рис. 1.9) льюисовое взаимодействие трифторметильных фрагментов с атомами, формирующими кремниевый каркас, приводит к его чрезвычайной жесткости, что обеспечивает высокий квантовый выход ($\Phi = 0.36$).

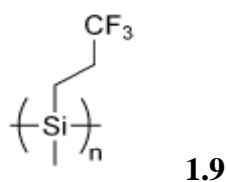


Рис. 1.9. Структура полимера **1.9**

Высокая скорость миграции экситона при контакте с парами и растворами электроакцепторных нитроароматических соединений обеспечивает интенсивное тушение флуоресценции при значении констант Штерна–Фольмера для ПК, ДНБ, ДНТ, ТНТ ($K_{SV} = 0.84\text{--}4.15 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$) [34].

Полимер содержит сотни электронодонорных алкилкремниевых фрагментов, способных взаимодействовать с акцепторными нитроароматическими соединениями. В то же время фторированные алкильные фрагменты (например, CF_3) стабилизируют ВЗМО/НСМО полимера. Акцепторные фторалкильные фрагменты способствуют наведению частично положительного заряда на атоме кремния. В связи с этим имеет место льюисовое взаимодействие частично положительно заряженных кремниевых фрагментов с частично отрицательно заряженными атомами кислорода нитрогрупп. Такие нековалентные взаимодействия обеспечивают лучший перенос электронов от электронно-насыщенного кремниевого скелета полимера к электронно-дефицитным нитроароматическим соединениям при фотовозбуждении. В результате этого происходит эффективное и обратимое тушение фотолюминесценции полисиланов в присутствии ТНТ и его производных, в особенности пикриновой кислоты.

Для поли(силафлуорено-винилена) **1.10** (рис. 1.10) свойства кислоты Льюиса, проявляемые атомом кремния кремнийсодержащих гетероциклов мономерных звеньев,

обеспечивает способность данных гетероциклов к взаимодействию с льюисовыми донорами (основаниями), в т. ч. с атомами кислорода нитрогрупп ТНТ и его производных.

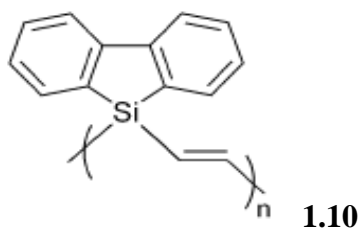


Рис. 1.10. Структура поли(силафлуорено-винилена) **1.10**.

Льюисовые взаимодействия могут быть как дополнительными, так и определяющими факторами для транспорта нитросодержащих соединений внутри полимера. Они способствуют абсорбции аналита внутри полимера и адсорбции на его поверхности. В свою очередь эти факторы обеспечивают эффективный перенос электрона при донорно-акцепторном взаимодействии (вследствие понижения потенциального барьера), и обуславливают повышенную селективность полимера **1.10**, а также его структурных аналогов к ТНТ и его производным [35].

При исследовании взаимодействия нитроароматических соединений с полисиланолами и полигерманолами **1.11** (рис. 1.11) было установлено, что данные гетероциклические полимеры являются эффективными хемосенсорами для визуального обнаружения ТНТ и его производных. Например, в присутствии до 50 ppb ТНТ в полимерных пленках и в растворах полисилола **1.11** ($M = Si$) более 75 % тушения флуоресценции наблюдается уже через 60 с [36]. Данный факт объясняется более низкими значениями энергии НСМО для соединений **1.11** по сравнению с аналогичными органическими полимерами (полифуран, полипиррол, политиофен). Это происходит за счет смешения образующих пятичленный цикл σ^* -орбиталей кремния и германия и π^* -орбиталей бутадиена [37]. В свою очередь, данное явление обеспечивает термодинамически более выгодный перенос электрона к электроакцепторным нитроароматическим соединениям [38].

Так, полимеры **1.11** при нанесении на твердую поверхность или будучи растворенными в органических растворителях показывают эффективное тушение фотолюминесценции при контакте с парами ТНТ, ПК, 2,4-ДНТ и др. или при титровании в растворе [$K_{sv} > 10^4 \text{ M}^{-1}(\text{ПК})$] [39].

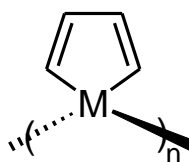


Рис. 1.11. Структура полиметаллолов **1.11**

Аналогично полимеру **1.11**, более электронно-избыточный поли[1,1-(2,3,4,5-тетрафенил)-силол] **1.12** (рис. 1.12) обнаруживает тушение фотолуминесценции в условиях титрования растворами НБ, ДНТ, ТНТ ($K_{SV} = 4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) даже в присутствии конкурирующих ароматических растворителей (толуол) [40].

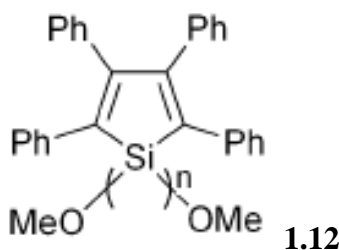
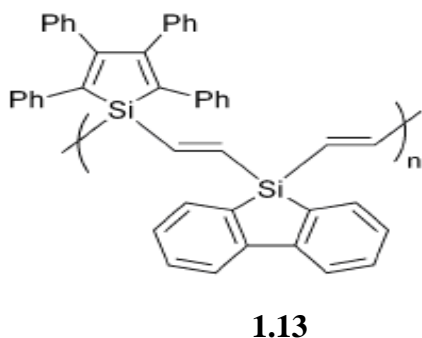
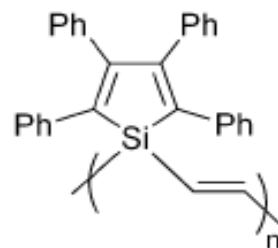


Рис. 1.12. Структура поли(2,3,4,5-тетрафенилсилола) **1.12**.

Гидросилилирование полисилолов приводит к образованию более сопряженных полимеров полисилол-(1,1-силафлуорен-виниленов) и полисилолвиниленов **1.13**, **1.14** (рис. 1.13) в результате замещения Si-Si связи силолов на более прочную Si-C [41]. В результате большего сопряжения происходит bathochromный сдвиг максимума флуоресценции и повышение энергии ВЗМО*. Тем самым создается движущая сила для термодинамически более выгодного переноса электронов к акцептору электронов (ТНТ и его производным) при фотовозбуждении. Это выражается в более высоких значениях констант тушения для ТНТ ($K_{SV} = 1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) по сравнению полисилолами ($K_{SV} = 4.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$).



1.13



1.14

Рис. 1.13. Структура полисилолов **1.13**, **1.14**

1.1.4. Люминесцентное обнаружение нитроароматических соединений с использованием сопряженных полимеров

Сопряженные полимеры 1,1-силафлуоренвинилена одинаково хорошо зарекомендовали себя для обнаружения ароматических и алифатических нитросоединений и нитроэфиров. Они продемонстрировали интенсивное тушение флуоресценции в присутствии нитроароматических соединений (ТНТ, ДНТ, ПК и др.) в растворах, а также в твердом состоянии в виде полимерных пленок при контакте с поверхностями, «загрязненными» ароматическими и алифатическими нитросоединениями (гексоген, пентаэритрит тетранитрат (ПЭТН), нитроглицерин (НГ) и др.) [42].

Санчесом Ж. и Троглером В. был описан [43] уникальный пример тушения, а затем усиления флуоресценции сополимера силафлуорена с дигидрофлуореном **15** (рис. 14) в присутствии пентаэритрита тетранитрата (ПЭТН). В присутствии ТНТ данный полимер обнаруживал обычное тушение голубой флуоресценции ($\lambda_{\text{max}}^{\text{эм}} = 370$ нм). В присутствии ПЭТН при пролонгированном УФ-облучении неожиданно происходило усиление флуоресценции и ее батохромный сдвиг ($\lambda_{\text{max}}^{\text{эм}} = 523$ нм). Данное явление наблюдается только для ПЭТН и обусловлено окислением флуорена до флуоренона под действием выделяющегося *in situ* NO₂ при фотолизе ПЭТН. Уровень детектирования ПЭТН достигал 50 ppm.

Недостатком большинства полимерных сенсорных материалов является низкая селективность по отношению более высоколетучему, чем ТНТ и его производные, диметилдинитробутану (ДМДНБ), являющемуся официальным маркером для легально производимых в США и странах ЕС взрывчатых веществ. ДМДНБ, как и другие алифатические нитросоединения, не участвует в π -взаимодействиях с сопряженными полимерами, применяемыми для обнаружения нитроароматических соединений.

Следует также отметить, что энергия НСМО ДМДНБ и других нитроалканов гораздо выше, чем для нитроароматических соединений.

1.1.5. Люминесцентное обнаружение нитроароматических соединений с использованием микро- и нанопористых материалов

Троглером В. и коллегами описан [44] пример ковалентного присоединения к наноструктурированному силикагелю сополимера флуорена с силафлуореном **1.15** (см. рис. 1.14). Полученный флуоресцентный наноструктурированный материал проявляет высокую селективность для ТНТ (5.1 мкг/мл) и гексогена (100 ppb) в водных растворах. Высокая чувствительность обусловлена малым размером пор полученного материала (100

нм) и синергизмом полимерного сенсора и силикагеля, обеспечивающим соабсорбцию анализируемых молекул поверхности материала.

Использование микро- и наноразмерных пористых материалов в качестве матриц для «малых» молекул значительно повышает эффективность обнаружения нитроароматических соединений, вследствие увеличения поверхности активного массообмена между сенсором и анализируемым веществом. Слабое межмолекулярное взаимодействие полимерной матрицы и анализируемого вещества (нитросоединения) может являться дополнительной движущей силой для транспорта последнего внутрь сенсорного материала, обеспечивая эффективное комплексообразование с сенсором. В результате этого наблюдается эффективное тушение флуоресценции сенсора по аналогии с сопряженными полимерными сенсорными материалами. Наконец, соразмерность пор полимерной матрицы и геометрических параметров анализируемого вещества (например ТНТ) является дополнительным индикаторным признаком на его присутствие даже в смеси с другими веществами.

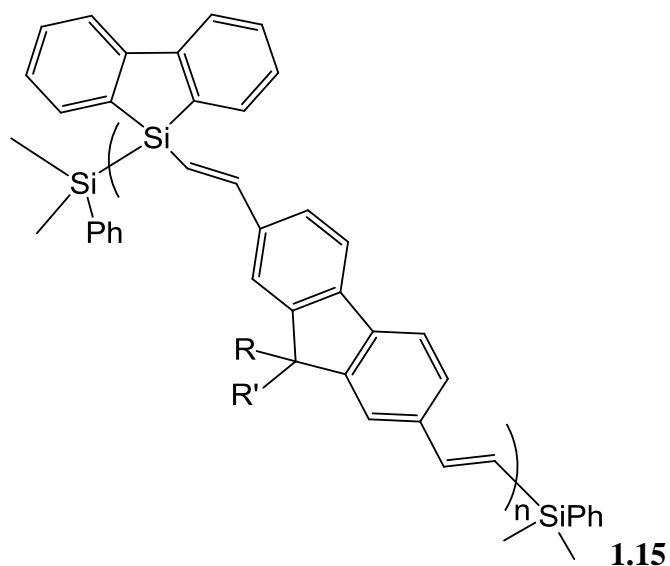


Рис. 1.14. Структура сополимера силафлуорен-дигидрофлуорена **1.15**

Одним из примеров применения микро- и нанопористых материалов является описанное С. Тао и соавторами использование мезопористого силикагеля, легированного металлопорфирином для обнаружения ТНТ (рис. 1.15).

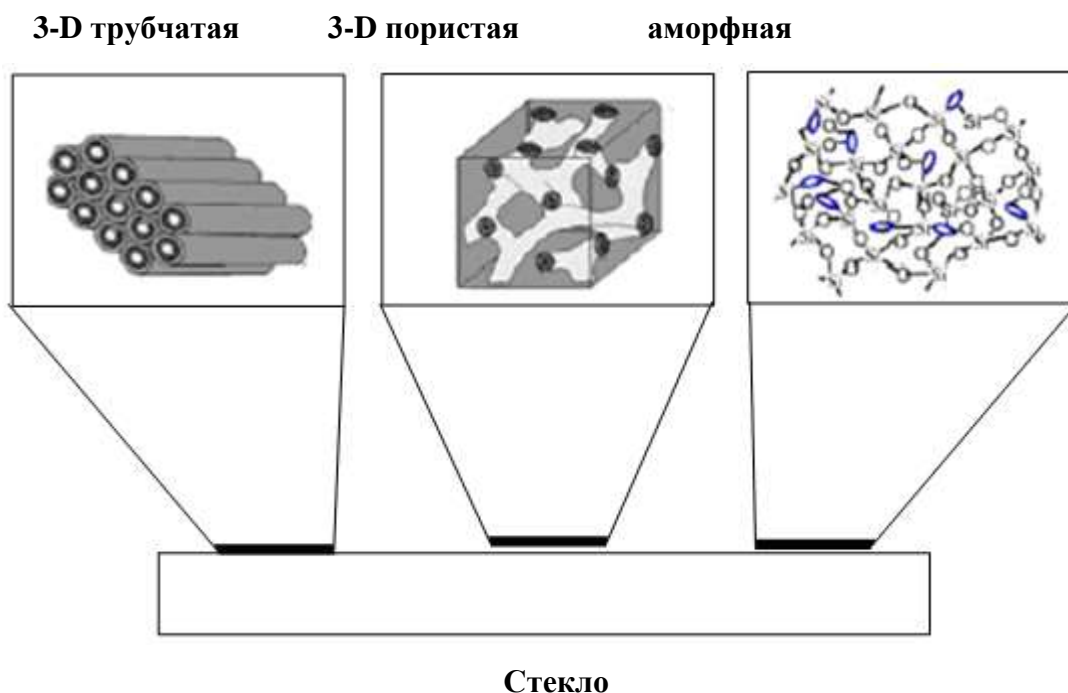


Рис. 1.15. Структуры нанесенного на стекло силикагеля, легированного порфирином

В данном случае флуоресцентный сенсор (металлопорфирин) скомбинирован с неорганическим полимером с “умной” твердофазной морфологией для получения идеального сенсора. В зависимости от способа синтеза были получены три типа неорганических кремниевых полимеров: аморфной, 3-D гексагональной (пористой) и 3-D трубчатой структуры. Чувствительность материала напрямую зависит от его пористости (величины поверхности массообмена): С. Тао и соавторы [45] описывают 60 % тушения флуоресценции кадмийсодержащего порфирина, помещенного на 3-D трубчатый мезопористый кремниевый полимер при контакте с парами ТНТ.

По аналогичному принципу действует металлопорфирин, помещенный на поверхность периодически упорядоченного мезопористого силикагеля: на поверхности 96-ячеистого планшета в присутствии ТНТ в водных растворах в течение нескольких минут происходит интенсивное тушение флуоресценции порфирина, внедренного в состав мезопористого силикагеля [46]. Такая структура силикагеля обеспечивает его повышенную абсорбирующую способность к ТНТ (80–92 % абсорбции ТНТ из водного раствора) и эффективную доставку последнего к сенсорному компоненту.

1.1.6. Хемосенсоры на основе арен-метал-координированных соединений

В некоторых случаях простое координирование металла по пи-электронному облаку ароматической системы усиливает способность ароматического соединения взаимодействовать с пи-дефицитными органическими субстратами.

Например, комплексы каликс[4]аренов с металлами при со-кристаллизации

образуют π -комплексы с пикриновой кислотой с межмолекулярным расстоянием 3.290 Å [47].

Трикарбонилхроманизол образует сэндвичевый 1:1 комплекс с 1,3,5-тринитробензолом [48] с расстоянием между молекулами 3.34-3.50 Å (рис. 1.16). Авторы предполагают, что увеличение межмолекулярных расстояний происходит из-за снижения донорных свойств анизола за счет присутствия акцепторного фрагмента Cr(III).

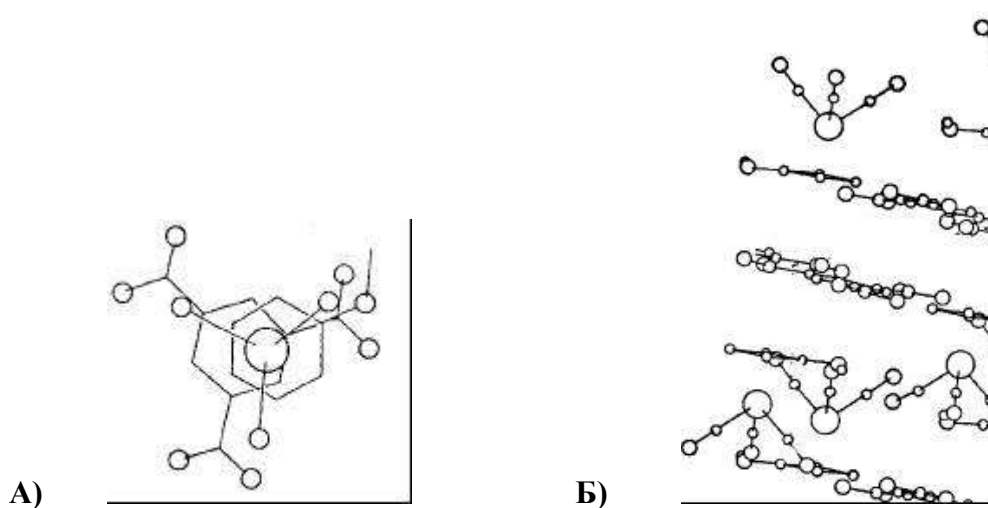


Рис. 1.16. Фрагмент кристаллической решетки 1:1 комплекса «Трикарбонилхроманизол : 1,3,5-Тринитробензол»

Подобным образом образует комплекс с 1,3,5-тринитробензолом трикарбонилфенантрен-хром. Образование π -комплексов происходит в соотношении 1:1 с минимальным межмолекулярным расстоянием 3.36 Å [49].

1.1.7. Хемосенсоры на основе металлополимеров

Значительный интерес исследователей проявляется к полимерным металлоорганическим соединениям, так называемым металлополимерам [50]. Сочетание свойств металлоорганического соединения (перспективных фотофизических характеристик, полупроводниковых и магнитных свойств и т.д) со свойствами органических полимеров (механическая прочность, растворимость в органических растворителях, способность приводить к получению материалов различных геометрических размеров и форм) приводит к получению новых поколений материалов с разнообразным применением [51]. При использовании металлополимеров в качестве сенсорных материалов можно ожидать их повышенную способность к обнаружению разного рода аналитов, вследствие наличия множества сенсорных фрагментов в молекуле, способность к быстрой миграции электрона или энергии вдоль молекулы (поведение «молекулярного провода»).

Например, некоторые металлополимеры уже хорошо зарекомендовали себя в качестве эффективных сенсорных материалов для обнаружения отравляющих веществ [52].

Непрямым методом обнаружения нитросодержащих взрывчатых веществ является описанный С. Липпардом и со-авторами метод обнаружения нитрита с использованием металлополимеров **16-19** [53].

1.16

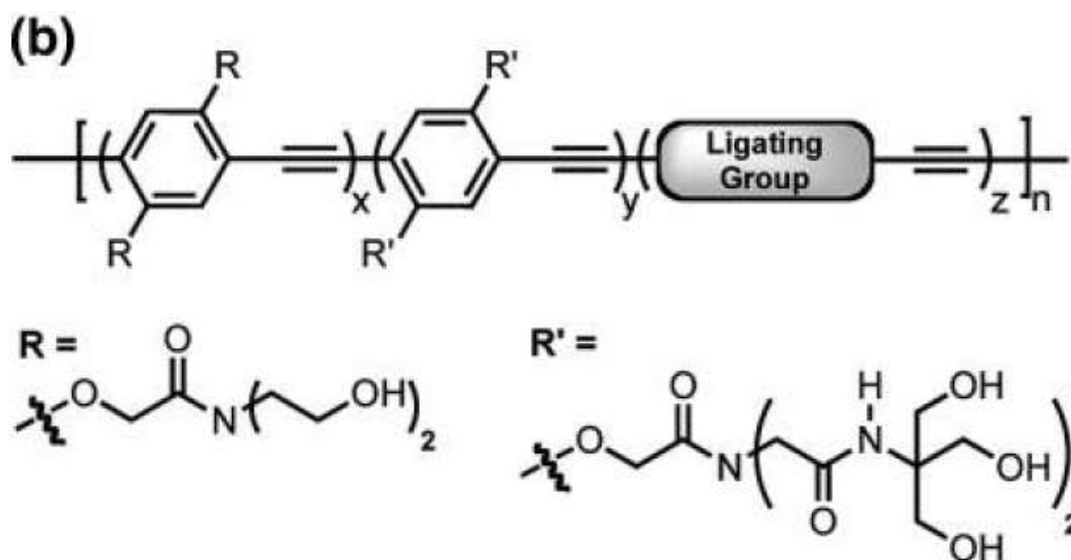


Рис. 1.17. Структура полимера **1.16**

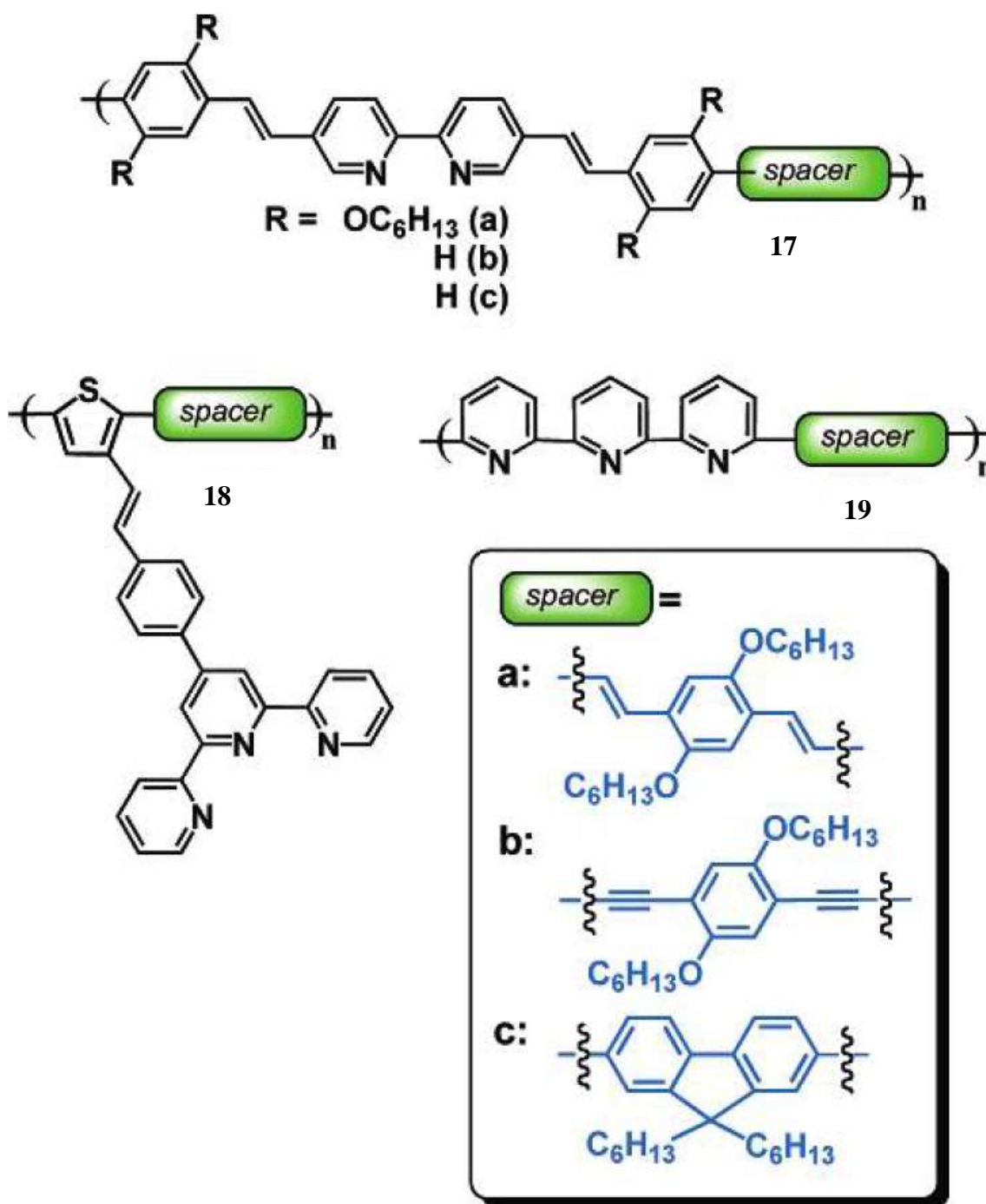


Рис. 1.18. Структуры полимеров 1.17-1.19

Таким образом, на основании данных литературного обзора можно заключить, что весьма актуальным представляется конструирование металлоорганических мономеров и полимеров, способных к обнаружению высокоэнергетических веществ через различные типы механизмов изменения фотолюминесценции. В этом случае полученный материал будет способен к одновременному распознаванию нескольких веществ, что важно для распознавания взрывчатых смесей, а также, в связи с тем что в его составе находится целевой сенсор, синтезированный в соответствии рассчитанной моделью, материал будет способен к распознаванию целевых веществ в смеси с другими, что будет уменьшать вероятность ложных срабатываний.

1.2. Аналитический обзор по методам получения лигандов для металлоорганических хемосенсоров для обнаружения высокоэнергетических соединений

Синтез и практическое использование химических сенсоров для обнаружения высокоэнергетических (взрывчатых) соединений является одним из перспективных направлений в аналитической и прикладной химии. В последнее десятилетие для экспресс-обнаружения нитросоединений значительное развитие получили люминесцентные сенсоры и сенсорные материалы, созданные на основе низкомолекулярных органических соединений («малых молекул»). Такие соединения имеют ряд преимуществ перед полимерными сенсорами: возможность направленного синтетического дизайна, основанного на квантово-химических расчетах и математическом моделировании под конкретный тип обнаруживаемого вещества, малое количество синтетических стадий, возможность реализации различных типов тушения флуоресценции, отсутствие эффективной миграции экситона.

Механизм обнаружения нитросоединений такими молекулами основан на тушении фотолюминесценции последних вследствие явления переноса энергии от сенсора (донора) к нитросоединению (акцептору) при фотовозбуждении (динамическое тушение) или образовании устойчивого нефлуоресцентного донорно-акцепторного комплекса (статическое тушение). Второй более распространенный механизм тушения возникает при реализации различных типов нековалентных взаимодействий сенсора с нитросоединением (π - π -, Льюисовских взаимодействий и т.д.).

В данном обзоре проанализированы лиганды, которые могут применяться или уже нашли применение в качестве сенсоров на нитроароматические соединения, особое внимание уделено синтетическим подходам к таким лигандам и реакциям комплексообразования лигандов.

1.2.1. Лиганды с N,O-окружением

1.2.1.1. Производные 8-оксихинолина

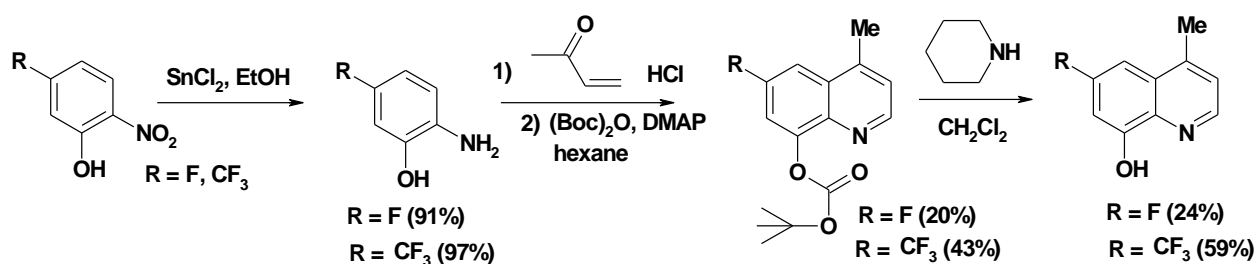
Металлохелаты 8-оксихинолина стали объектом пристального внимания исследователей с момента опубликования первых данных по электролюминесценции комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином (Alq_3) [54]. Этот комплекс и на сегодняшний день является одним из лучших материалов с электролюминесцентными свойствами, он обладает прекрасной термической устойчивостью, высокой

эффективностью зеленой люминесценции, достаточно хорошей электронной мобильностью. Широким фронтом ведутся работы по структурной модификации 8-гидроксихинолина и его металлокомплексов. Так, усилия многих исследователей сфокусированы на получении хинолятов алюминия, проявляющих синюю люминесценцию. Успехи в этом плане достигнуты в работе [55], где изучено влияние атомов фтора в различных положениях хинолина на характеристики люминесценции во фторсодержащих 8-гидроксихинолиновых комплексах алюминия. Выбор такого заместителя обусловлен специфическими свойствами атома фтора, благодаря которым, например, фторсодержащие органические полупроводники обладают высокой электронной мобильностью, прекрасной устойчивостью на воздухе, низкой температурой сублимации и уширенной энергетической щелью. Авторами показано, что введение атома фтора в положение 5 приводит к красному смещению максимума люминесценции ($\lambda_{\max} = 547$ нм, для нефторированного 515 нм), очень сильному понижению экстинкции (примерно в 20 раз) и такому же снижению квантового выхода. В то же время 6-фторзамещенный хинолят алюминия характеризуется синим смещением ($\lambda_{\max} = 495$ нм), значительным увеличением интенсивности свечения и ростом квантового выхода примерно в 2.6 раза. Фтор в положении 7 практически не влияет на люминесцентные свойства.

Для настраивания значений энергии ВЗМО и НСМО и энергетической щели, ответственной за эмиссию комплексов, синтезированы 8-оксихинолины, содержащие электронодонорную метильную группу в положении 4 и электроноакцепторную (F, CF₃, CN) в положении 6.

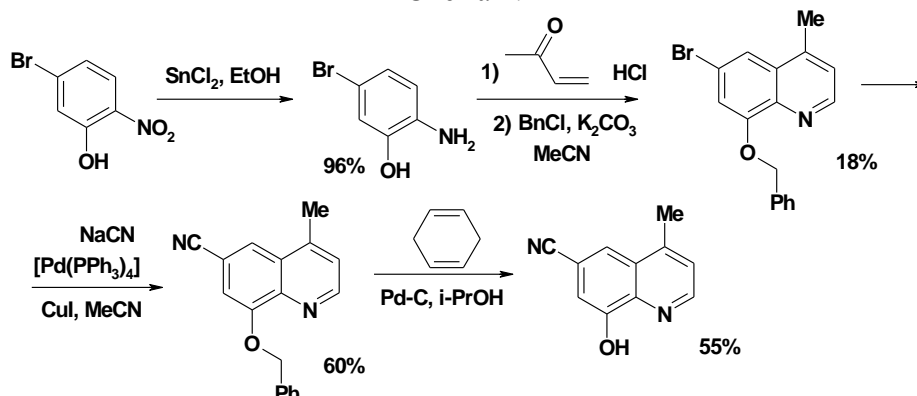
2-Метил-8-оксихинолины получены из соответствующих нитрофенолов восстановлением SnCl₂ с последующей реакцией Скраупа при использовании метилвинилкетона в среде соляной кислоты (схема 1.1).

Схема 1.1



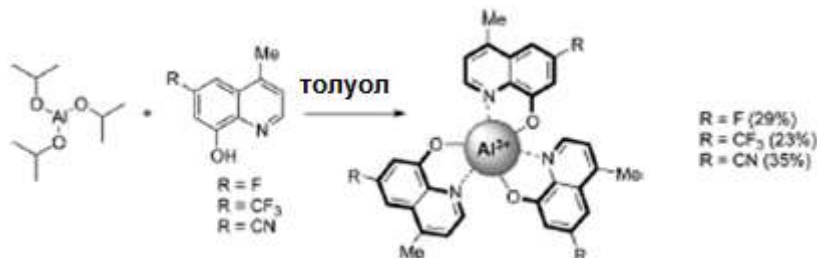
Использована *m*-бутоксикарбонильная защита гидроксильной группы (в случае 6-фтор- и 6-трифторметилпроизводных) либо бензильная защита (в синтезе 6-цианопроизводного) (схема 1.2).

Схема 1.2



Комплексы Al(III) взаимодействием лигандов с три(изопропокси)алюминием (III) (схема 1.3) [56].

Схема 1.3

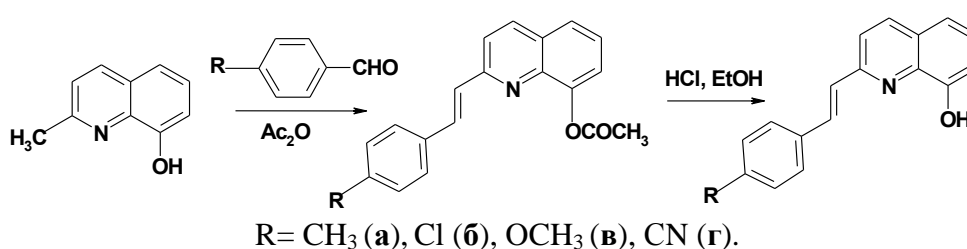


Во многих работах модификация хинолинового лиганда осуществляется за счет увеличения длины сопряжения введением заместителей в положение 2 или 4. Одним из подходов является введение стирильных фрагментов в эти положения.

О синтезе ряда 2-стирил-8-гидроксихинолинов конденсацией 8-гидроксихинальдина с ароматическими альдегидами в уксусном ангидриде сообщается в работе [57], для получения 4-стирил-8-гидроксихинолинов также проводят конденсацию 8-гидроксилепидина с ароматическими альдегидами в уксусном ангидриде [58]. Описана конденсация 2-метил-8-гидроксихинолина с 4-дифениламинобензальдегидом и терефталевым альдегидом в аналогичных условиях [59].

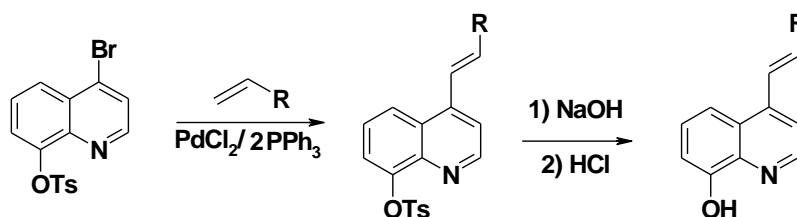
Синтезированные в работе [60] 2-стирилпроизводные 8-гидроксихинолина использованы авторами в качестве хелатирующих лигандов для получения комплексов с цинком и алюминием (схема 1.4).

Схема 1.4



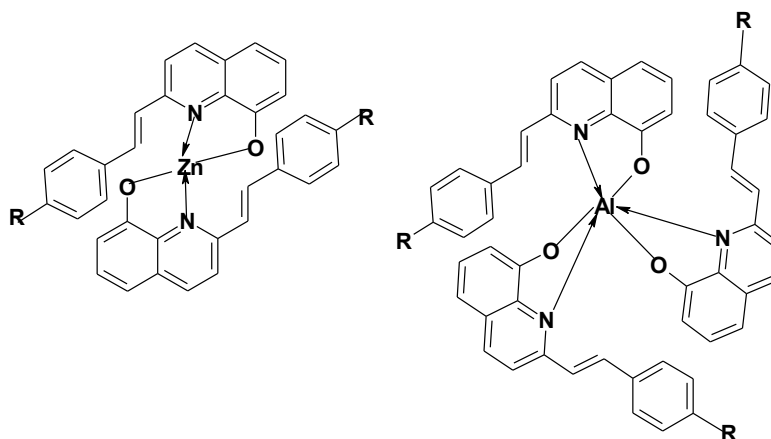
4-(2-Арилвинил)-8-гидроксихинолины были синтезированы с высокими выходами по реакции Хека взаимодействием 4-бром-8-тозилоксихинолина с производными стирола [61] (схема 1.5).

Схема 1.5



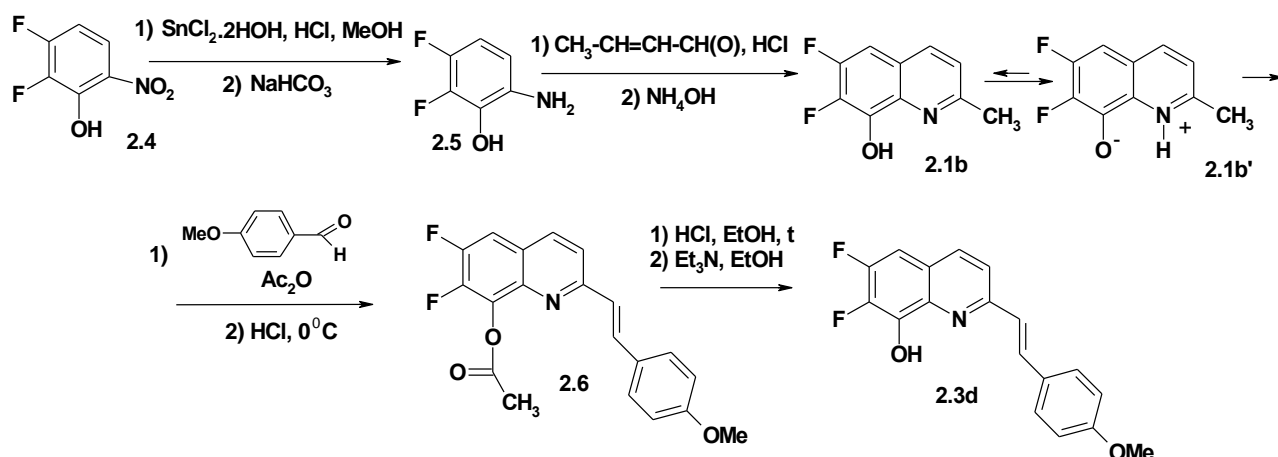
R = 4- или 2,4,6-замещенный арил.

Комплексные соединения стирилпроизводных 8-гидроксихинолина обладают улучшенными свойствами по сравнению с соответствующими комплексами на основе 8-гидроксихинолина. Они растворимы в обычных органических растворителях, более устойчивы термически и более удобны для получения пленок. Растворы их в ТГФ проявляют сине-зеленую люминесценцию с максимумом при 513-576 нм, причем соединения цинка показывают большее красное смещение $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ [60].



Новый прекурсор в синтезе фторсодержащих стирилхинолинов - 2-метил-6,7-дифтор-8-оксихинолин **2.1b** получен на основе 2,3-дифтор-6-нитрофенола **2.4** (схема 2.2). Лиганд **2.3d** был получен восстановлением нитрофенола **2.4** действием SnCl_2 и последующим синтезом Скраупа с кротоновым альдегидом в присутствии HCl . Далее осуществлялась конденсация 2-метилхинолина **2.1b** с ароматическим альдегидом в среде уксусного ангидрида и гидролиз ацетокси-группы производного **2.6** [62] (схема 1.6).

Схема 1.6



Лантанидные ионы также образуют стабильные комплексы с 8-гидроксихинолином [63], [64], [65], [66], [67], [68], [69]. Комплексы La(III) проявляют лиганд-центрированную флуоресценцию [63], [70], а комплексы Nd(III) , Er(III) , Yb(III) – металлоцентрированную люминесценцию в области, близкой к ИК. Например, спектр испускания эрбий трис(8-гидроксихинолята) представлен на рисунке 1.19 [65].

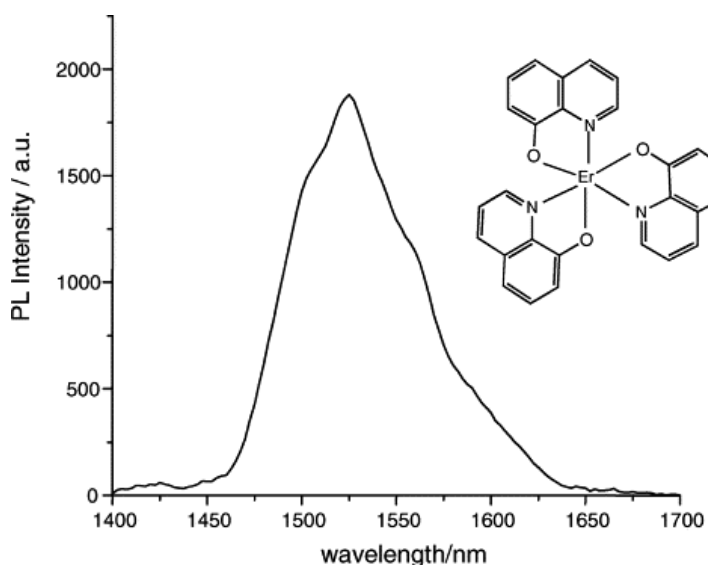


Рис. 1.19. Спектр фотолуминесценции ErQ_3 в поликарбонате (15% по объему) при возбуждении излучением 355 нм

В зависимости от условий реакции могут образовываться несколько типов комплексов ионов редкоземельных элементов с 8-гидроксихинолином: трис-комплексы с соотношением металл-лиганд 1:3; тетракис-комплексы с соотношением металл-лиганд 1:4; тримерные комплексы с соотношением металл-лиганд 3:8 [69].

Один из подходов к синтезу координационных соединений – взаимодействие $\text{Ln}[\text{N}(\text{SMe}_3)_2]_3$ с 3 эквивалентами 2-метил-8-гидроксихинолина или 8-гидроксихинолина в растворе пиридина [63].

Исследование комплексов неодимия(III) с 8-гидроксихинолином, 5,7-дихлор-8-гидроксихинолином, 5,7-дибром-8-гидроксихинолином и 5,7-дииодо-8-гидроксихинолином показало, что внутримолекулярный перенос энергии осуществляется от возбужденного лиганда к центральному иону Nd(III) особенно эффективен при использовании галогенированных лигандов [64]. Тетраakis-комплексы эрбия (III) с дигалогенированными 8-гидроксихинолинами характеризуются наибольшей интенсивностью люминесценции (рис. 1.20) [69].

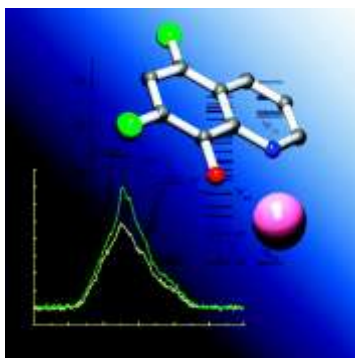


Рис. 1.20. Спектр фотолюминесценции комплексов эрбия (III) с дигалогенированными 8-гидроксихинолинами

Синтезированы комплексы редкоземельных элементов с 8-гидрокси-5-нитрохинолином состава 1:4. Введение нитрогруппы в хинолиновый фрагмент смещает полосу поглощения в длинноволновую область и в 2.5 раза увеличивает молярный коэффициент поглощения, приводит к образованию водорастворимых комплексов (рис. 1.21) [68].

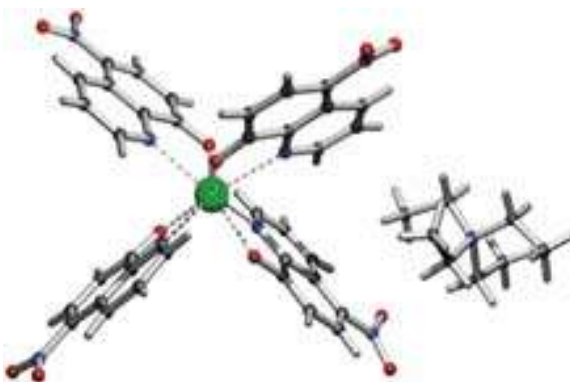


Рис. 1.21. Структура комплексов редкоземельных элементов с 8-гидрокси-5-нитрохинолином

Привлекательными фотофизическими свойствами характеризуется комплекс бидентатного 8-гидроксихинолина и субъединицы N,N,N',N'-тетрааминопропил-1,2-этилендиамина с ионами Nd(III) и Yb(III) (рис. 1.22) [71].

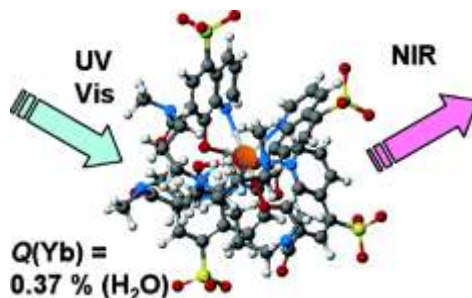
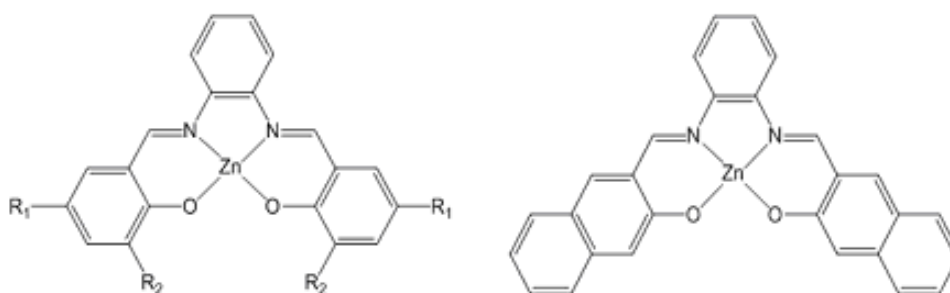


Рис. 1.22 Структура комплекса 8-гидроксихинолина и N,N,N',N'-тетрааминопропил-1,2-этилендиамина с ионами Yb(III).

1.2.1.2. Салицилатимины

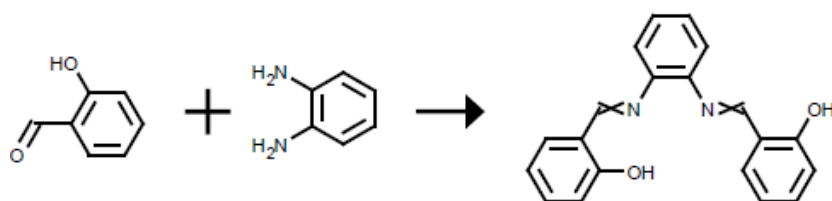
Флуоресцентные комплексы Zn(салицилатимины) демонстрируют комбинированное статическое и динамическое тушение флуоресценции в присутствии ДНТ ($K_{SV} = 2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) и других нитросодержащих соединений [72], [73].



Структура Zn(салицилатиминов)

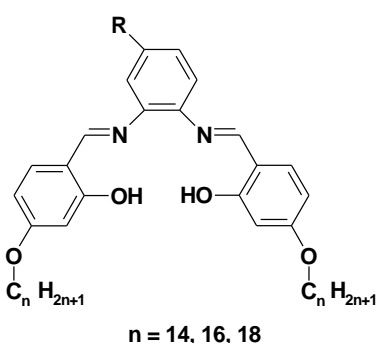
Соответствующие лиганды – салицилатимины – образуются с высокими выходами при нагревании *o*-фенилендиамина и салицилового альдегида в молярном соотношении 1:2. В качестве растворителя удобно использовать дихлорметан ($T = 40\text{-}45^\circ\text{C}$, продолжительность реакции 3 часа) [74] либо этанол (метанол), в этом случае осуществляют кипячение в течение 0.5-2 часов либо продолжительное выдерживание реакционной массы при комнатной температуре (схема 2.7) [75], [76], [77], [78], [79], [80], [81], [82], [83], [84], [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91], [92].

Схема 2.7



Имеются литературные данные по проведению вышеуказанной реакции в воде в присутствии хлортриметилсилана ($T = 20^\circ\text{C}$, продолжительность 5 часов) [93], в бензоле [94] либо нагреванием реагентов без растворителя [95].

Значительное внимание уделяется модификации салицилатиминов, настраиванию максимума эмиссии за счет варьирования заместителей. Наиболее интенсивно изучаются такие модификации структуры, как введение атома брома, гидроксильной либо метоксигруппы в положения 3 или 5 салицилиденового фрагмента [78], [96], [97], [98]. Введение гидроксигруппы в положение 4 обычно используется для ее последующего алкилирования, например, 4-(2-хлорэтил)морфолином [99]. Zn(салицилатимины), содержащие в положениях 4 донорный алкокси-заместитель, проявляют зеленую флуоресценцию и жидкокристаллические свойства [100].



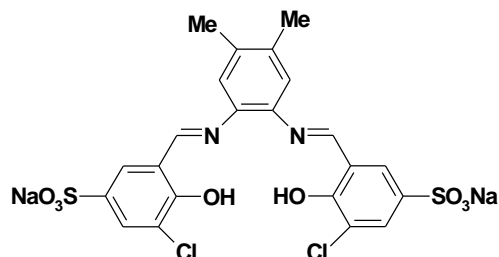
Описано применение 3,5-бис(трет-бутил)салицилового альдегида [101], [102], [103], 5-*t*-бутил-3-изопропилсалицилового альдегида [101] либо 4-диэтиламиносалицилового альдегида [104] в реакции с *орто*-фенилендиамином.

При взаимодействии 2 эквивалентов 2-гидрокси-1-нафталъдегида с 1 эквивалентом *о*-фенилендиамина в кипящем этаноле с высоким выходом образуется лиганд (А) [105], [106], [107].

Введение карбоксильной группы в положение 4 фенилендиаминового фрагмента легко достигается при использовании 3,4-диаминобензойной кислоты [108], [109]. Комплексы салицилатиминов, содержащие атом фтора в положении 4 фенилендиаминового фрагмента, рассмотрены в работе [99]. Описано получение салицилатиминов на основе 4,5-диметил- и 4,5-дихлор-*о*-фенилендиамина [110], [111]. Новые моноядерные Zn(II) и Al(III) комплексы синтезированы взаимодействием $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и безводного AlCl_3 с нейтральными N_2O_2 донорными тетрадентатными

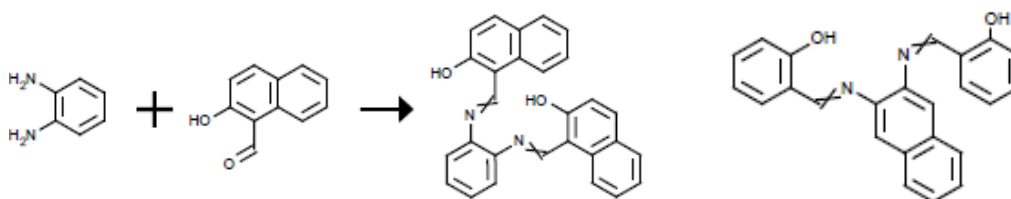
основаниями Шиффа N,N'-бис(салицилальдегид)-4,5-диметил-1,2-фенилендиамином и N,N'-бис(салицилальдегид)-4,5-дихлор-1,2-фенилендиамином. На основании спектральных данных был сделан вывод о тетраэдрической и квадратной пирамидальной геометрии Zn(II) и Al(III) комплексов, соответственно [112].

Авторами [113] синтезированы водорастворимые салицилатимины и исследованы их металлокомплексы.



Увеличение цепи сопряжения в лиганде может быть достигнуто и за счет дополнительного бензокольца в фенилендиаминном фрагменте. Так, при кипячении 2.2 эквивалентов 2,3-диаминонафталина и 1 эквивалента салицилового альдегида в этаноле в течение 8 часов образуется бис(салицилиден)производное (схема 1.8) [102], [110].

Схема 1.8



Лантанидные комплексы N,N'-бис(1-нафталдимин)-о-фенилендиамина $[\text{LnL}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_y]\text{NO}_3$ (Ln(III): Nd, La, Eu, Sm, Pr, Gd, Dy) исследованы в работе [114] (рис. 1.23).

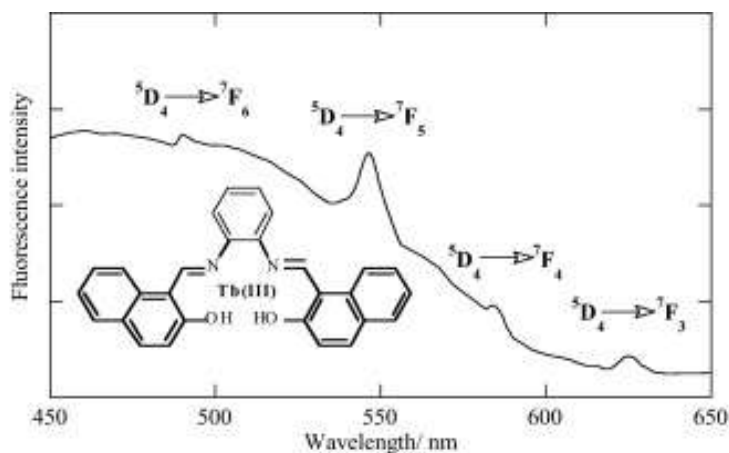
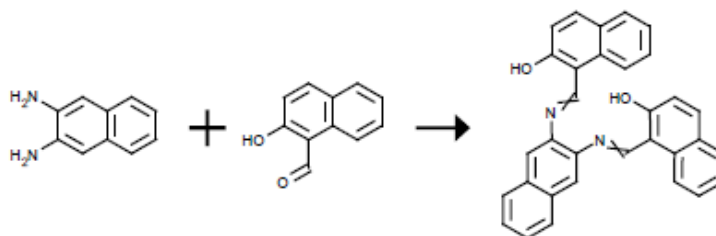


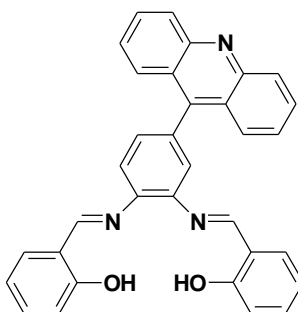
Рис. 1.23. Спектр испускания лантанидных комплексов N,N'-бис(1-нафталдимин)-о-фенилендиамина

При перемешивании 2,3-диаминонафталина и 2-гидрокси-1-нафталальдегида в соотношении 1:2 в метаноле в присутствии перхлората цинка в течение 12 часов образуется лиганд с тремя нафталиновыми фрагментами (схема 1.9) [115].

Схема 1.9

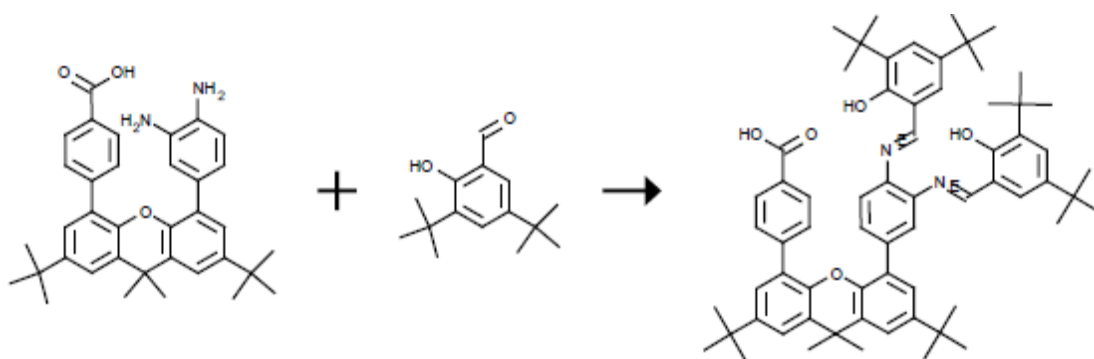


N,N'-Бис(салицилиден)-9-(3,4-диаминофенил)акридиновые лиганды исследованы в работе [116].



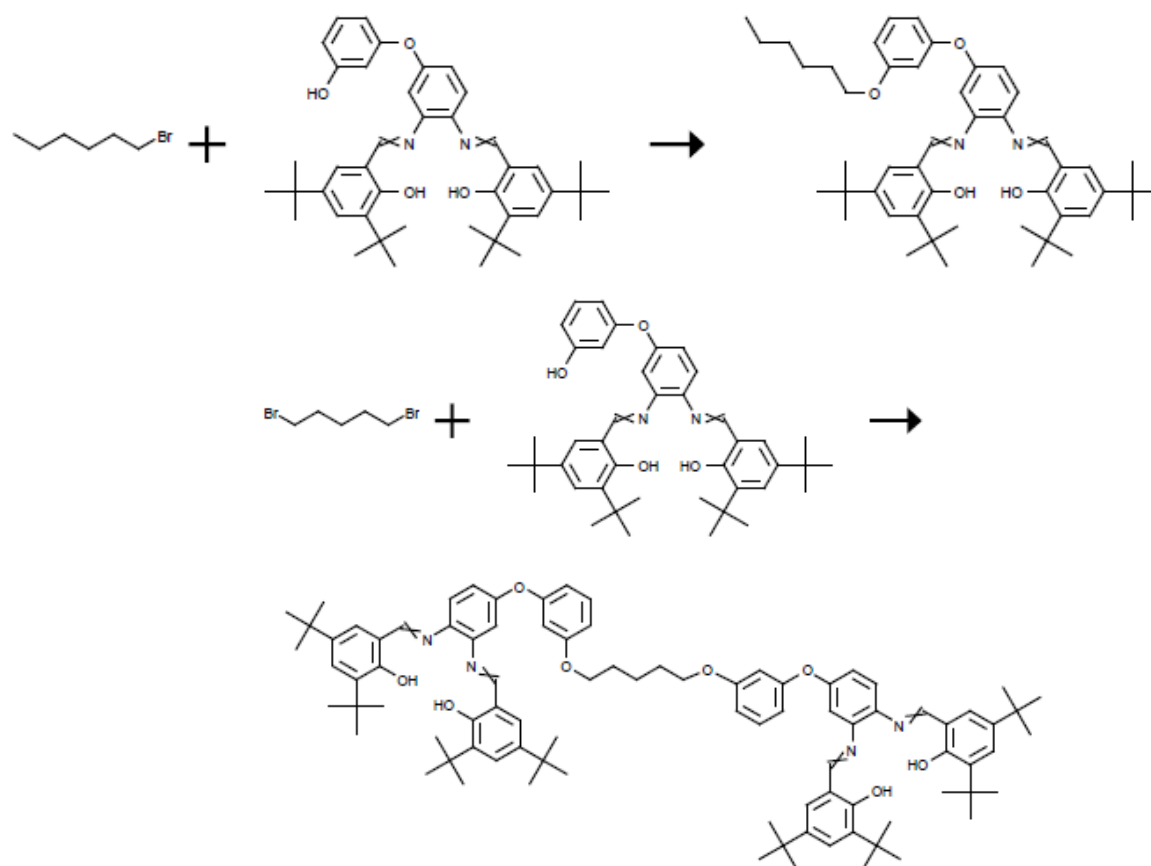
Сообщается также о введении дибензопиранового фрагмента в *N,N'*-бис(салицилиден)-*o*-фенилендиамин (схема 1.10) [117].

Схема 1.10



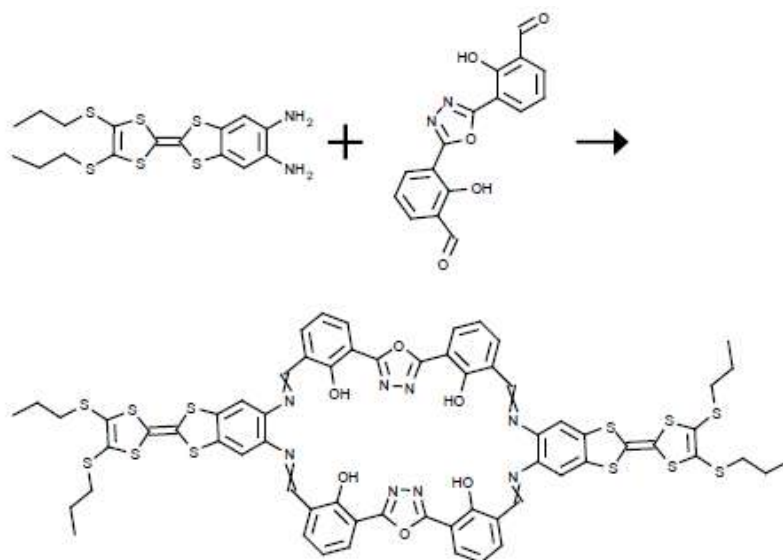
Если заместитель в фенилендиаминовом фрагменте салицилатимина содержит гидроксильную группу, такой лиганд может быть подвергнут модификациям за счет алкилирования алкилбромидом либо за счет образования сшивки при использовании, например, 1,5-дибромпентана, как показано на схеме 1.11 [118].

Схема 1.11

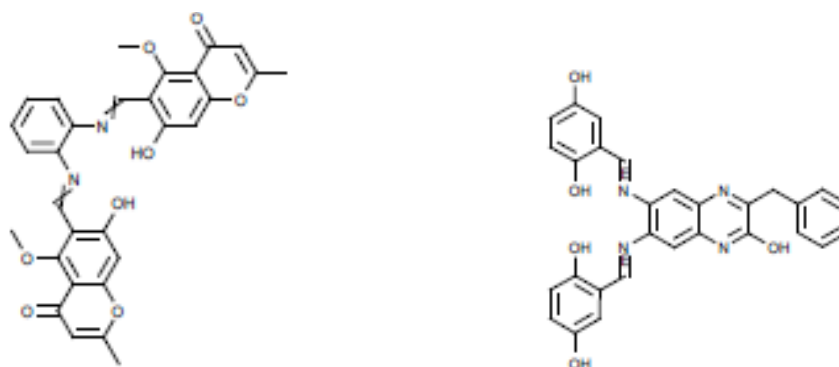


Оригинальный макроцикл, содержащий два фрагмента салицилатимина, синтезирован на основе 2,5-бис(3-формил-2-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазола и 5,6-диамино-2-(4,5-бис(пропилтио)-1,3-дитио-2-илиден)-бензо[d][1,3]дитиола, реакция протекает при кипячении реагентов в ацетонитриле в течение 1 часа в атмосфере азота (схема 1.12) [119].

Схема 2.12

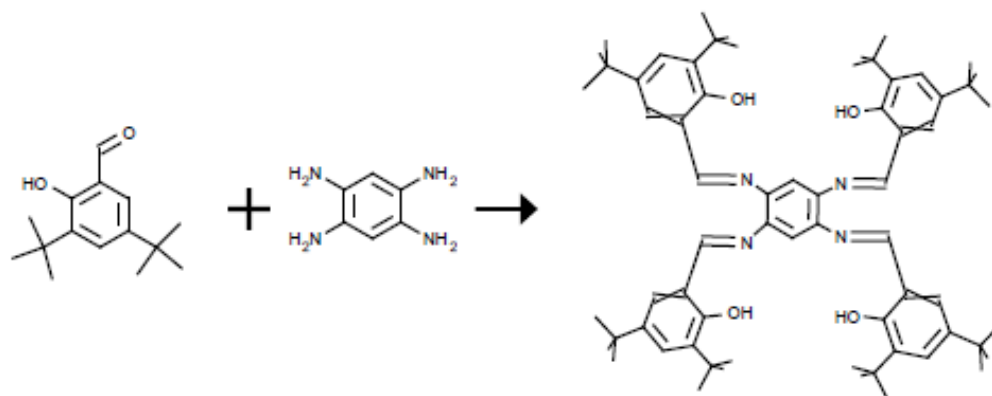


Имеются и другие примеры лигандов, в которых фенилендиаминовый фрагмент представляет собой составную часть бензоаннелированного гетероцикла. Так, в работе [120] в качестве производного салицилового альдегида предложено использовать 6-формил-7-гидрокси-5-метокси-2-метилбензопиран-4-он, в результате его реакции с *орто*-фенилендиамином образуется лиганд. Производное хиноксалина предложено в патенте [121].

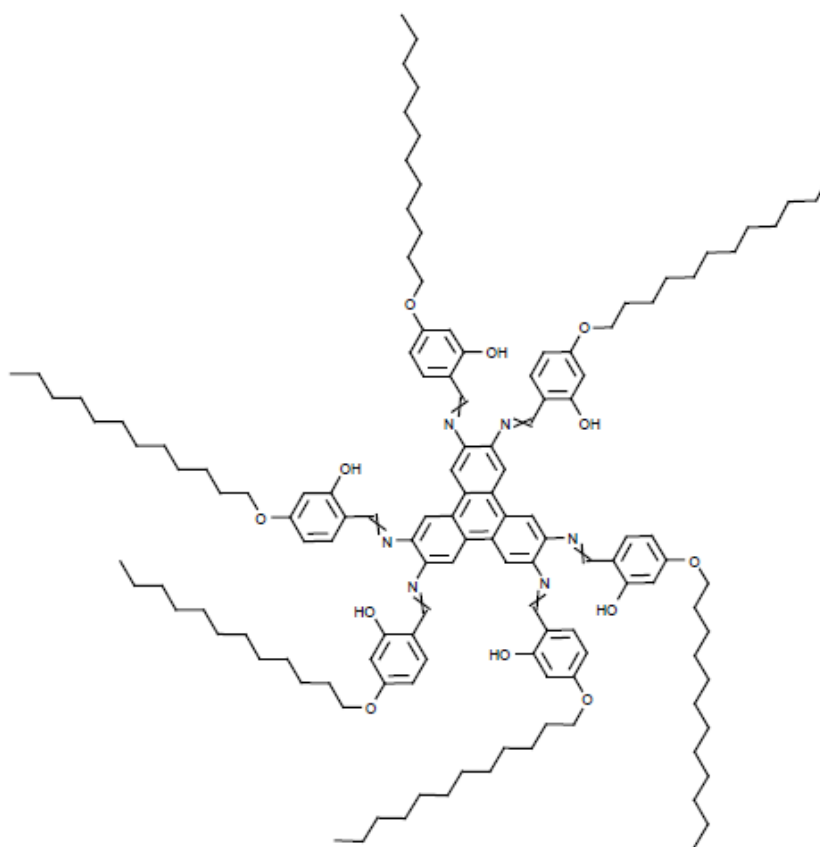


Синтез симметричного лиганда на основе 1,2,4,5-тетрааминобензола и бис(*t*-бутил)салицилового альдегида осуществлен при нагревании в этаноле в присутствии *N*-этил-*N,N*-диизопропиламина и триэтилортоформиата (схема 1.13) [122].

Схема 1.13

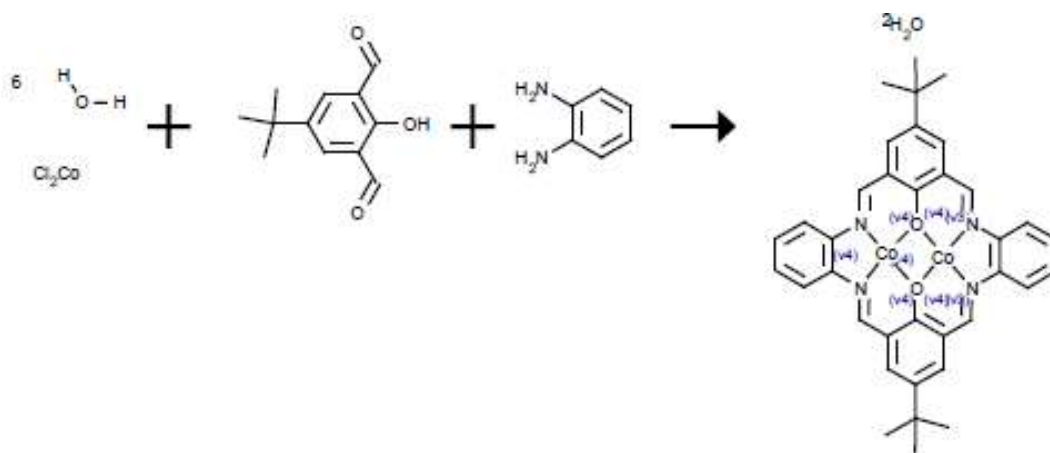


Тригональный лиганд, содержащий три фрагмента салицилатамина и имеющий трифениленовую сердцевину, позволяет получать металлокомплексы, характеризующиеся зеленой фотолюминесценцией и высокими квантовыми выходами [123].



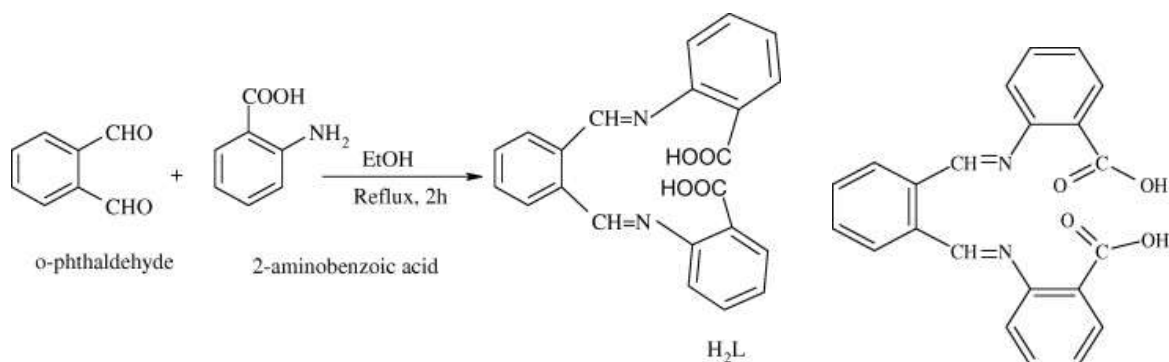
Применение 4-*t*-бутил-2,6-диформилфенола в реакции с *орто*-фенилендиамином открывает путь к макроциклическому лиганду, в реакционную массу сразу добавляют хлорид кобальта, что приводит к биядерному металлокомплексу (схема 1.14) [124].

Схема 1.14



Близкими аналогами салицилатиминов являются тетрадентатные основания Шиффа, полученные на основе *o*-фталевого альдегида и 2-аминобензойной кислоты (схема 1.15) [125].

Схема 1.15



Аналоги салицилатиминов, содержащие фенильные заместители при углеродных атомах альдиминового фрагмента, атомы азота которых связывает триметиленовый фрагмент (рис. 1.24), исследованы в работе [126].

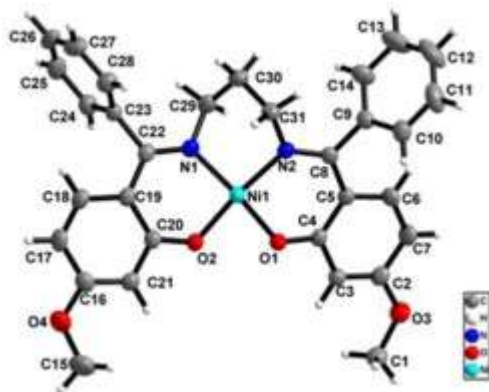
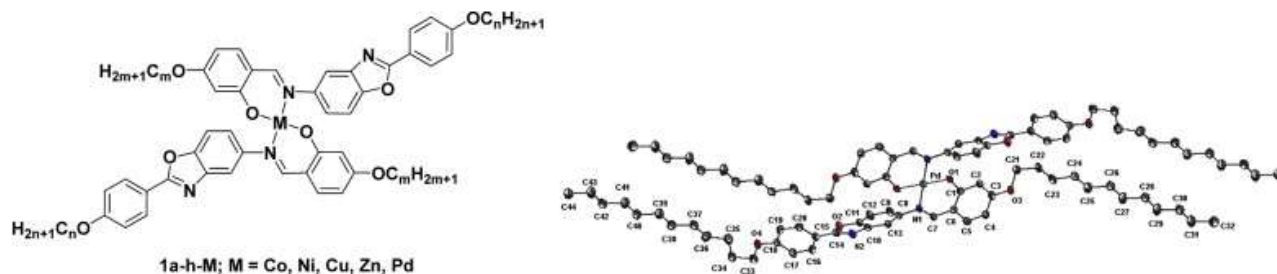


Рис. 1.24. Структура Ni-комплекса салицилатимины, содержащего фенильные заместители при углеродных атомах альдиминового фрагмента, атомы азота которых связывает триметиленовый фрагмент

Бензоксазолсалициоальдимины – популярные лиганды для получения металлокомплексов [127]. Такие лиганды имеют другой порядок атомов в координационном узле – O, N, O, N, для N,N'-бис(салицилиден)-о-фенилендиаминов характерен порядок O, N, N, O.



Один из вариантов настраивания свойств – введение хинолиновых фрагментов к атомам азота. Цинковые комплексы бис(салицилальдиминатов) [$Ar^1 = 7-(2,4-Me_2)C_9H_4N$, $Ar^2 = C_6H_4$; $Ar^1 = 7-(2,4-Me_2)C_9H_4N$, $Ar^2 = 3,5-tBu_2C_6H_2$; $Ar^1 = 7-(2,4-Me_2)C_9H_4N$, $Ar^2 = 5-BrC_6H_3$; $Ar^1 = 7-(2,4-Me_2)C_9H_4N$, $Ar^2 = 3,5-Br_2C_6H_2$] (рис. 1.25) демонстрируют межмолекулярные π - π -взаимодействия в твердом состоянии, интенсивную флуоресценцию в области 503-532 нм [128].

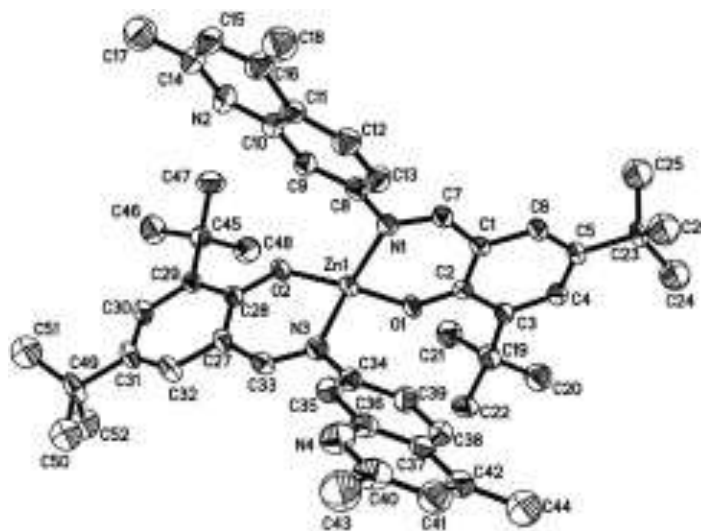


Рис. 1.25 Структура цинкового комплекса бис(салицилальдимината)

В работе [129] описаны новые лиганды ряда N,N'-бис(2-гидрокси-1-нафтилиден)диаминотрифторметана, относящиеся к типу донор-акцептор-донор (D-A-D), при образовании цинковых комплексов на основе которых значительно возрастет квантовый выход.

Производные 2-бензгидрил-4-метил-6-((ариламино)метил)фенол удобно использовать в качестве сенсоров (схема 1.16). Координация этих лигандов с Zn^{2+} значительно увеличивает интенсивность флуоресценции (рис. 1.26) [130].

Схема 1.16

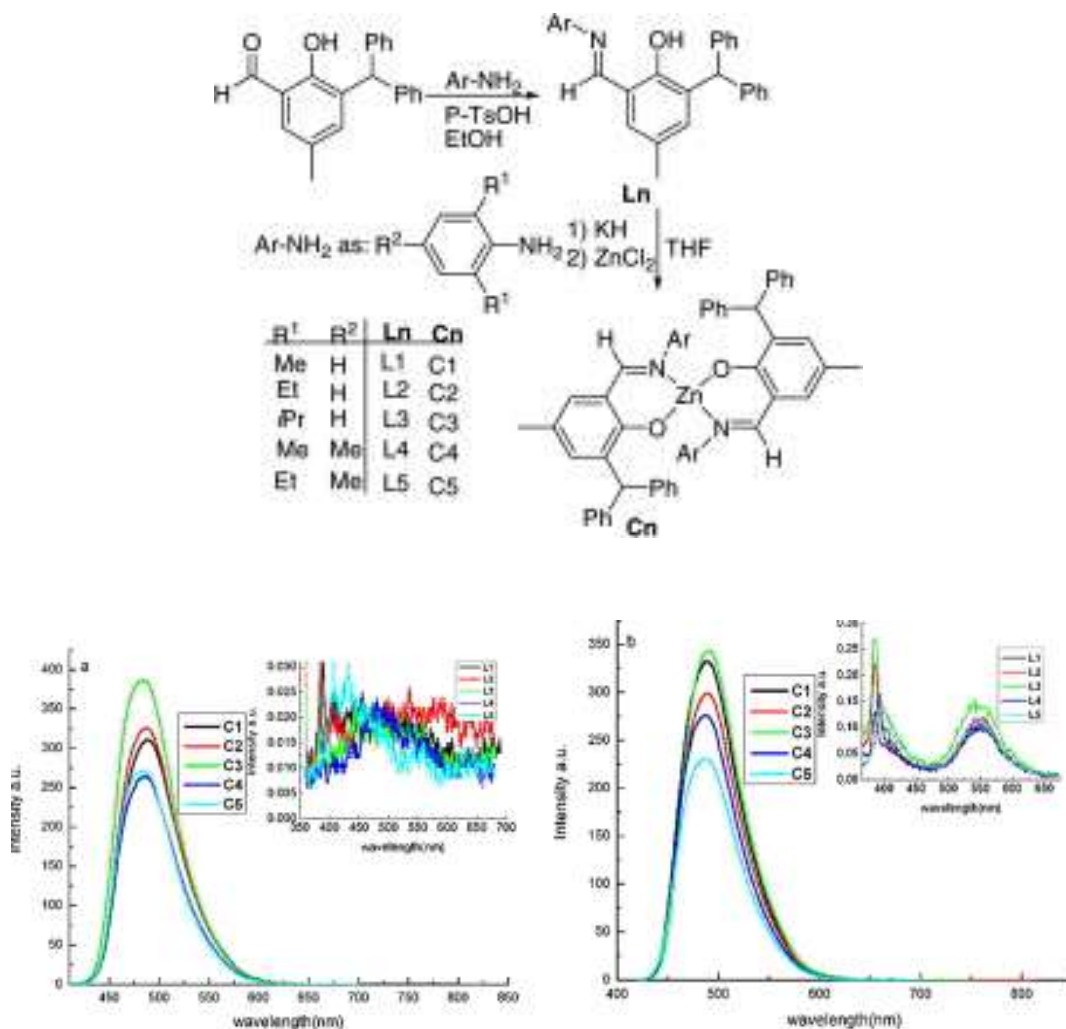


Рис. 1.26. Спектры флуоресценции

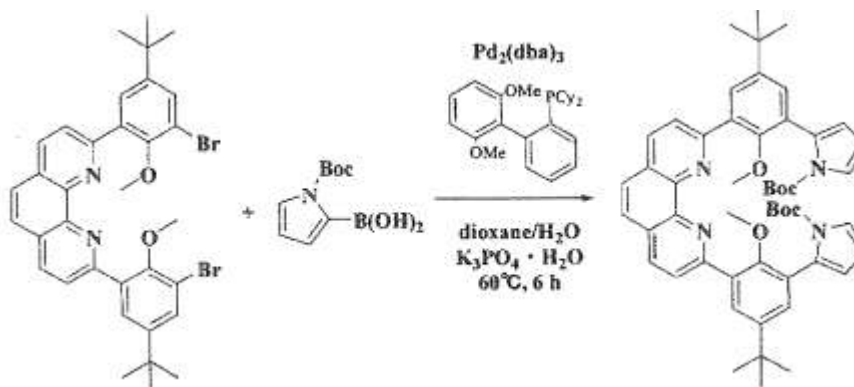
2-бензгидрил-4-метил-6-((ариламино)метил)фенола в ТГФ (а) и толуоле (б)

Имеется возможность широко варьировать структуру лигандов – оснований Шиффа. Например, недавно получены основания Шиффа на основе 2-фуральдегида и 3,3'-диаминобензидина, исследованы фотофизические свойства этих лигандов и их металлокомплексов [131].

1.2.1.3. Азатрифенилены, содержащие гидроксифенильный заместитель в α-положении к атомам азота

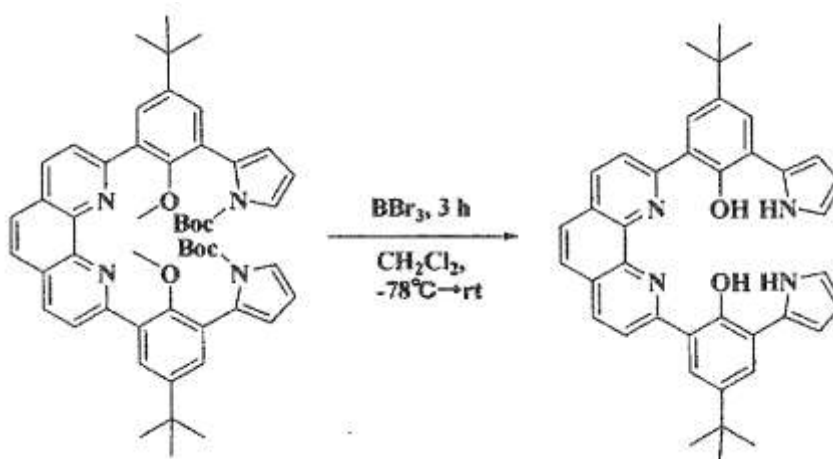
Синтез разнообразных лигандов этого ряда осуществляется на основе 2,9-ди(5'-*t*-бутил-2'-метоксифенил)-1,10-фенантролина. Бромирование (при выдерживании реагента с бромом в хлористом метиле при температуре 40 °С в течение 2 суток) протекает исключительно в положения 3' [132]. Далее бромпроизводные вовлекаются в различные реакции кросс-сочетания. В качестве примера можно привести реакцию Сузуки с 1-*N*-Вос-пиррол-2-борной кислотой (схема 1.17) [133], [134].

Схема 1.17



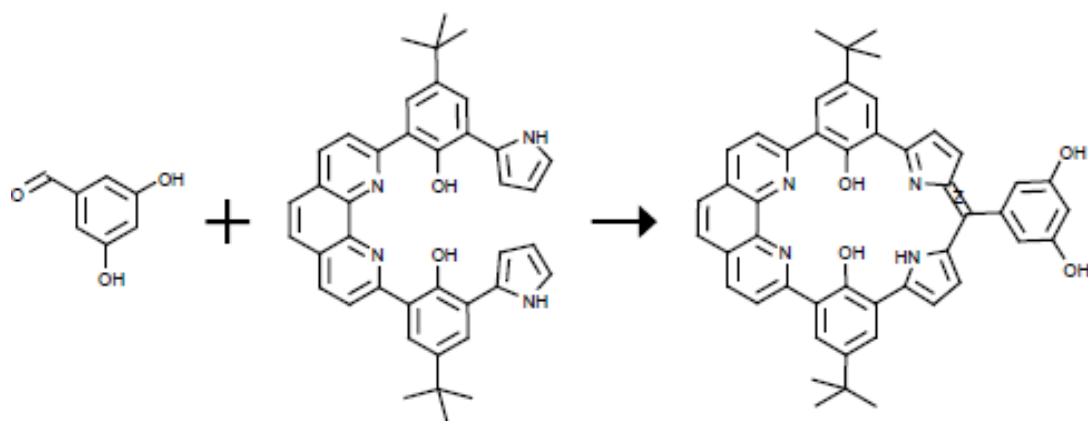
Взаимодействие продукта с BBr_3 приводит и к снятию Вос-защиты и к превращению метоксигрупп в гидроксильные (схема 1.18).

Схема 1.18



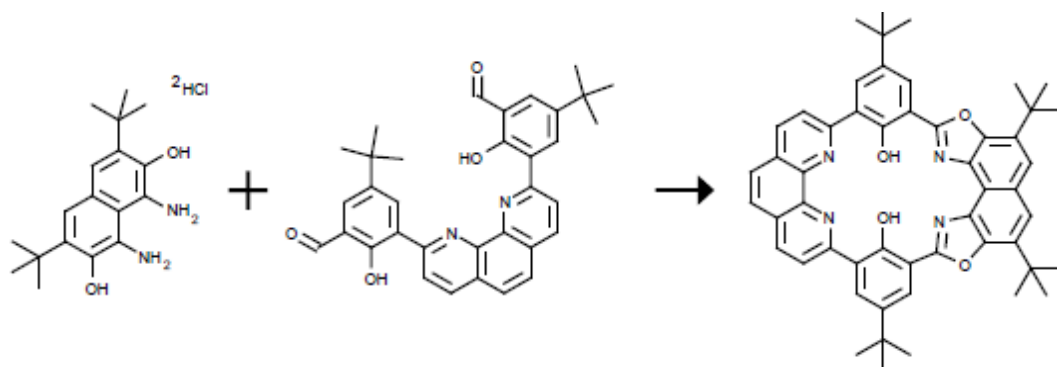
Конденсация бис-пиррольного производного с ароматическим альдегидом приводит к макроциклическому лиганду (схема 1.19) [134].

Схема 1.19

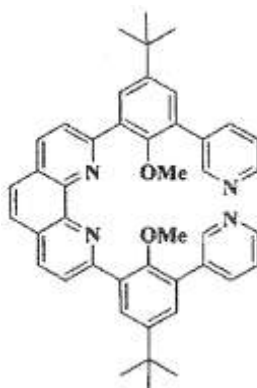


Другой подход к макроциклическим лигандам основан на взаимодействии альдегида с диаминодигидроксиафталином (схема 1.20) [135].

Схема 1.20

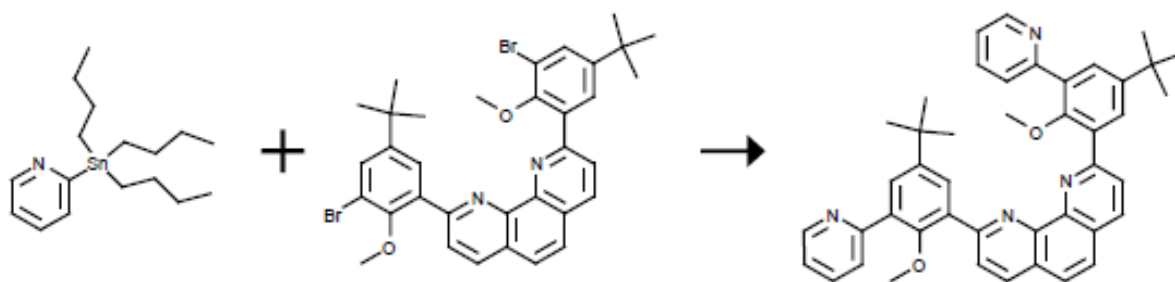


При вовлечении в реакцию Сузуки пирдинборной кислоты образуется бис-пиридильный лиганд [133].



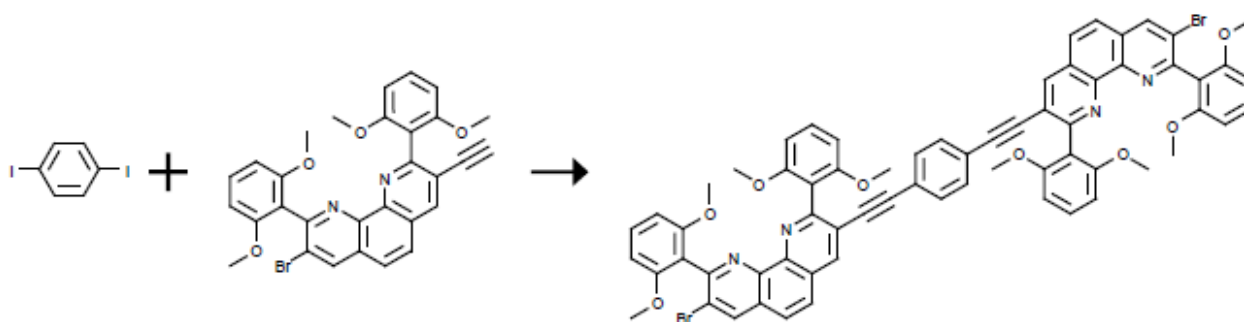
Реакция кросс-сочетания с оловоорганическим соединением в присутствии тетраис(трифенилфосфин)палладия в тетрагидрофуране (схема 1.21), приводящая к изомерному лиганду, описана в работе [132].

Схема 1.21



Представленная ниже реакция Соногаширы позволяет осуществить сшивку двух фрагментов азатрифенилена, имеющих метоксифенильные заместители в α -положении к атомам азота (схема 1.22) [136].

Схема 1.22



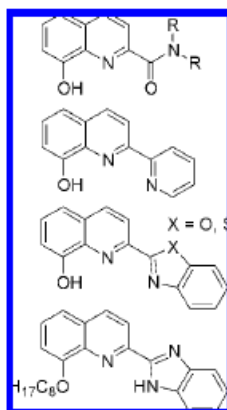
1.2.2. Лиганды с N,N,O-окружением

1.2.2.1. Производные хинолина

1.2.2.1.1. 8-Оксихинолины, содержащие в положении 2 гетероциклический, амидный или азометиновый фрагмент

Поскольку для лантанидных ионов более предпочтительно координационное число 8 или 9, а 8-гидроксихинолины представляют собой моноанионные бидентатные лиганды, они не могут насытить координационную сферу лантанидного иона и сформировать, таким образом, нейтральный трис-комплекс. Более того, гидроксигруппа таких лигандов имеет тенденцию выступать в качестве мостика в лантанидных комплексах. В результате, попытки синтезировать лантанидные комплексы 8-гидроксихинолинов часто приводят к смесям моно- и полиядерных комплексов. Чтобы сделать синтез более предсказуемым, предпочтительно использовать для координации с лантанидами полидентатные 8-гидроксихинолины [71], [137], [138], [139], [140].

В настоящее время активно изучаются тридентатные моноанионные лиганды - производные 8-гидроксихинолина.



О лантанидных комплексах 8-гидроксихинолинов, содержащих в положении 2 амидную группу (рис. 1.27), например, бис(N-гексадецил-8-гидроксихинолин-2-карбоксамид)лантане сообщается в работах [70], [141], [142].

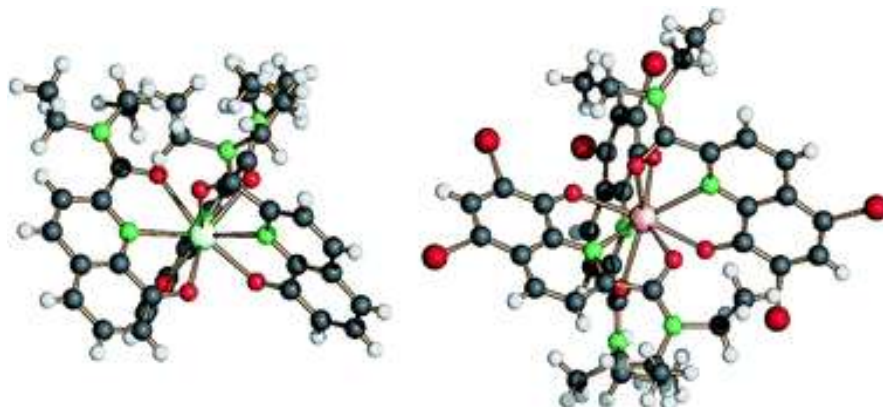


Рис. 1.27. Структуры лантанидных комплексов 8-гидроксихинолинов

Гомо- и гетероядерные Yb/Yb и Gd/Gd или Yb/Al и Gd/Al хелаты получены из 8-оксихинолинов, содержащих в положении 2 амидную группировку, и ионов металла процессом образования ансамбля на калиевой темплате (рис. 1.28) [142].

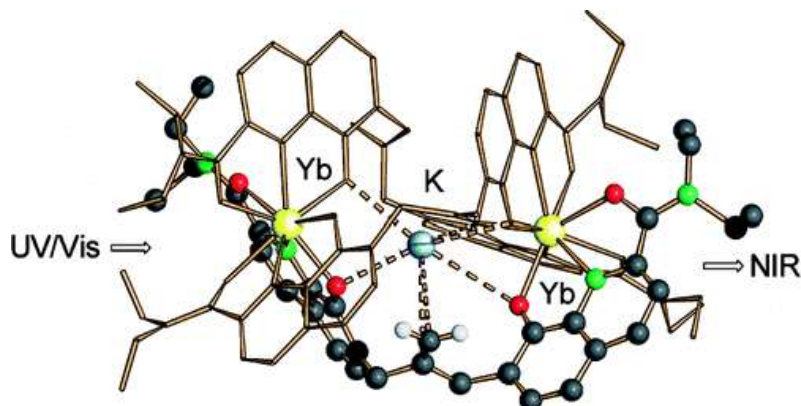
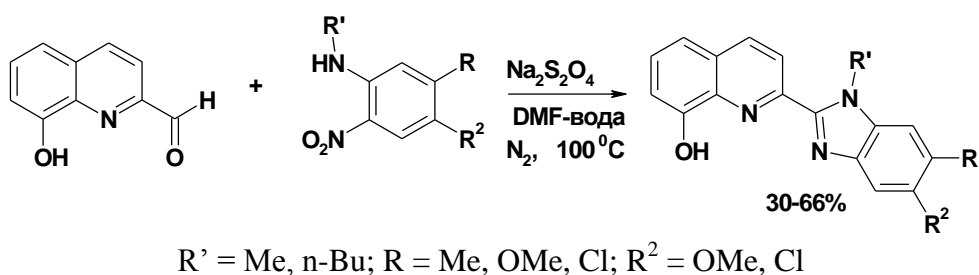


Рис. 1.28. Структура гомоядерного Yb/Yb хелата 8-оксихинолина

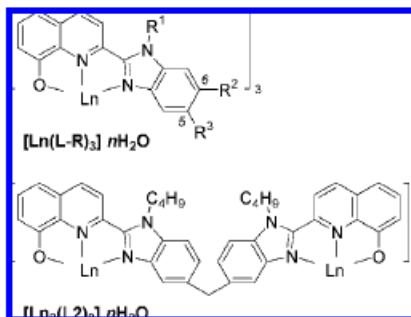
Синтезированы бензимидазол-замещенные 8-гидроксихинолиновые лиганды и нейтрально заряженные лантанидные комплексы типа $[LnL_3] \cdot nH_2O$ и $[Ln_2L_3] \cdot nH_2O$ на их основе ($Ln = La, Gd$) [143].

Синтез лигандов осуществлен взаимодействием N-алкил-2-нитроанилина с 8-гидроксихинолин-2-карбальдегидом в присутствии $Na_2S_2O_4$ в качестве восстановителя. Реакцию проводили при $100^\circ C$ в смеси растворителей ДМФА-вода или 2-метоксиэтанол-вода (схема 1.23), защита гидроксильной группы 8-гидроксихинолинового фрагмента не требуется [143].

Схема 1.23

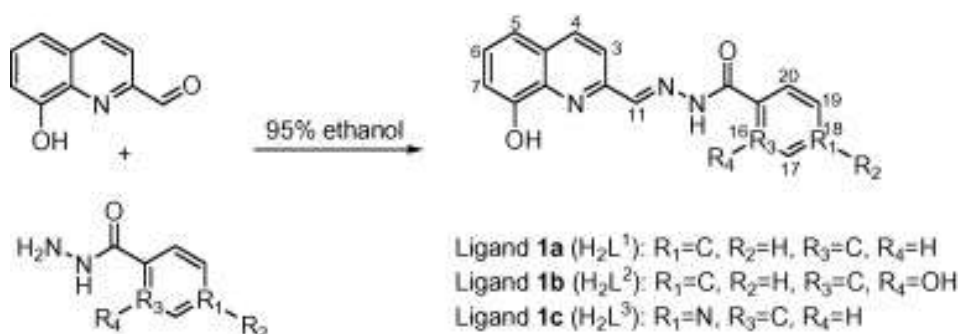


Лантанидные комплексы синтезированы в виде оранжевых или красных кристаллов с выходами 74-91% взаимодействием лигандов с $LnCl_3 \cdot nH_2O$ в водно-этанольном растворе в присутствии гидроксида натрия в качестве основания [143].



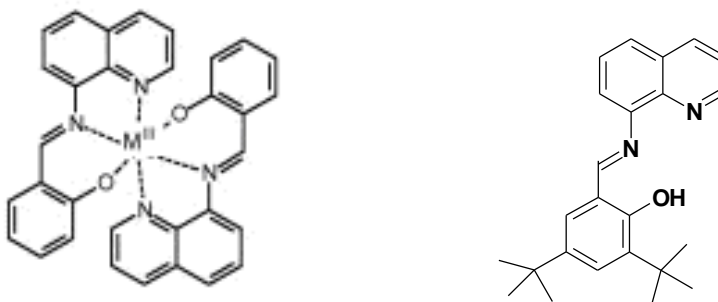
На основе 8-гидроксихинолин-2-карбоксальдегида и ароилгидразилов получены лиганды (схема 1.24), которые образуют биядерные Eu(III) комплексы состава лиганд:металл 1:1 с координационным числом европия 9. Каждый лиганд проявляет себя как двухосновный тетрадентатный, связываясь с атомом европия через фенолятный атом кислорода, атом азота хинолинового фрагмента, C=N группу и $\text{O}=\text{C}=\text{N}^-$ группу (енолизированную и депротонированную $\text{O}=\text{C}-\text{NH}$ -группу) ароилгидразиновой боковой цепи [144].

Схема 1.24



1.2.2.1.2. Хинолины, содержащие в положении 8 салицилиденаминогруппу.

На основе 8-аминохинолина и салицилового альдегида могут быть получены перспективные лиганды с N,N,O-окружением [145]. Комплексы иттербия с ди(третбутильным) производным исследованы в работе [146].

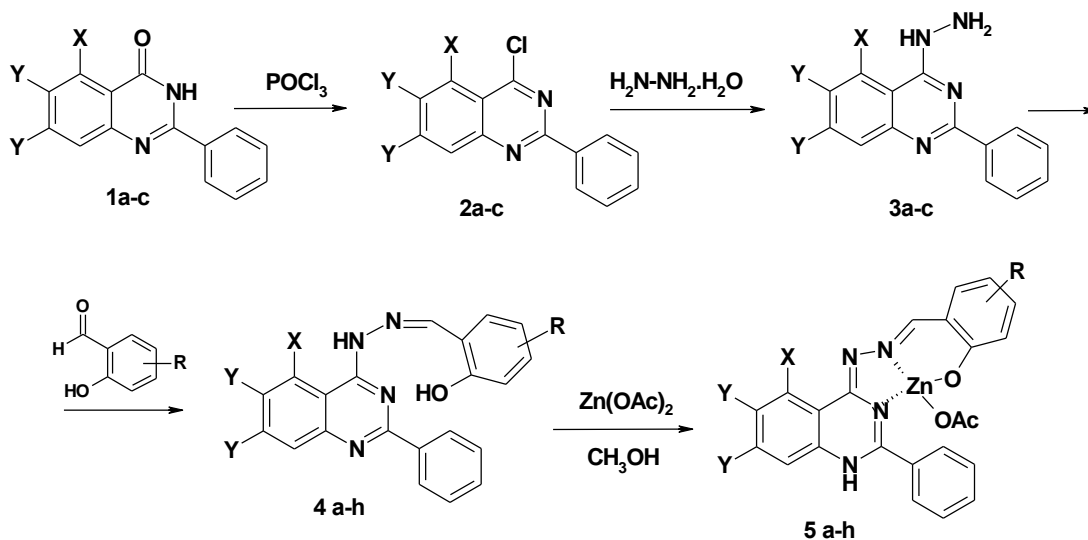


1.2.2.2. Производные диазинов

1.2.2.2.1. Хиназолины, содержащие в α -положении к атому азота салицилиденгидразоногруппу

Для введения гидразиногруппы в положение 4 использовали хлорпроизводные, полученные кипячением хиназолинонов с хлорокисью фосфора. Синтез гидразонов осуществляли нагреванием 2-фенил-4-гидразинохиназолинов с соответствующим альдегидом в этаноле (схема 1.25). Координационные соединения получены взаимодействием гидразонов с ацетатом цинка в метаноле при нагревании [147]. Выбор фенильного заместителя в положении 2 обусловлен наличием люминесцентных свойств у 2-фенилхиназолинов, содержащих в положении 4 заместитель с длинной цепью сопряжения.

Схема 1.25



X, Y = H, F; R = H, 4-OH, 3,5-diBr, 5-NO₂.

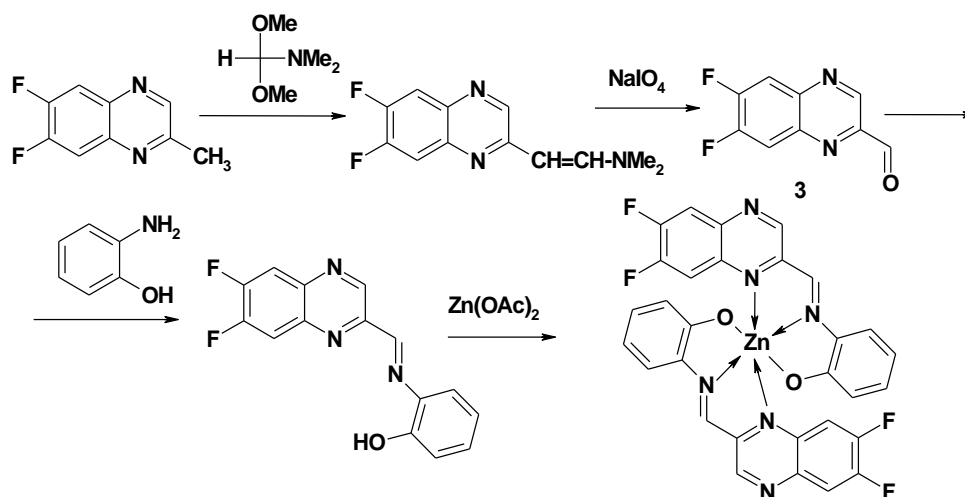
1.2.2.2.2. Азометины хиноксалинов

Бензазины, содержащие в положении 2 азометиновый фрагмент, можно рассматривать как аза-аналоги 2-стирилбензазинов, интерес к которым в последнее время возрос в связи с возможностью их применения в качестве материалов для электронных устройств. Одним их структурных аналогов стирлхиноксалинов является азометин – [2-(6,7-дифторхиноксалин-2-илметил)амино]фенол, перспективный лиганд с N,N,O - координацией металла.

Дифторхиноксалин-2-карбальдегид получен впервые путем взаимодействия 2-метилхинаксолина с диметилацеталем диметилформамида и окисления полученного

интермедиата периодатом натрия (схема 1.26). Фторсодержащий азометин был синтезирован по реакции альдегида с *o*-аминофенолом при кипячении в этаноле, нагреванием его с ацетатом цинка в этаноле получен комплекс Zn (II) [148].

Схема 1.26

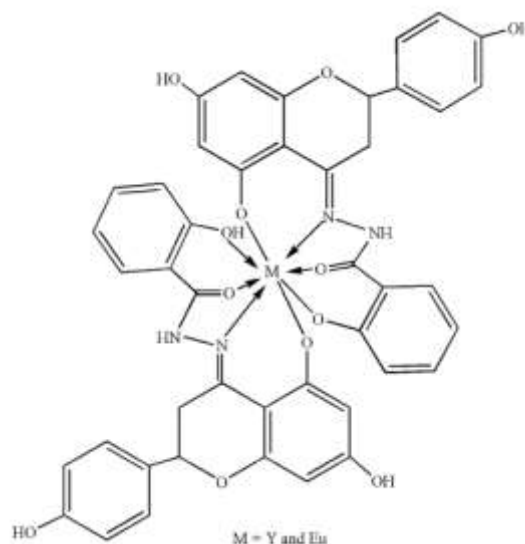
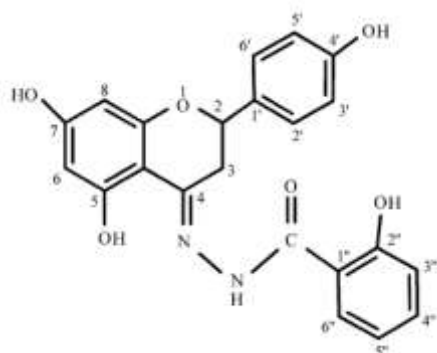


К лигандам указанного типа относятся и соединения, не содержащие гетероциклических фрагментов, например, гексадентатные основания Шиффа, на основе которых получен моноядерный лантанидный комплекс - N,N'-бис[(2-салицилиденамино)-этил]этан-1,2-диамин-нитрато[O,O]эрбия(III) гидрат [149].

1.2.3. Лиганды с N,O,O-окружением

6-Гидроксихромон-3-карбальдегид бензоилгидразон образует комплексы Eu, Sm, Tb, Dy, факторы, влияющие на интенсивность флуоресценции комплексов, изложены в работе [150]. Лиганд получен взаимодействием хромон-3-карбальдегида, схема синтеза которого представлена ниже, с бензгидразидом [151].

Координационные соединения нарингенин-2-гидроксибензоилгидразона охарактеризованы в работе [152]. Нарингенин (4',5,7-тригидроксифлаванон) широко распространен в природе и экстрагируется из различных типов растительного сырья [153].



1.2.4. Лиганды с N,N-окружением

1.2.4.1. Порфирины и их аза-аналоги

Существует три группы синтезов порфиринов:

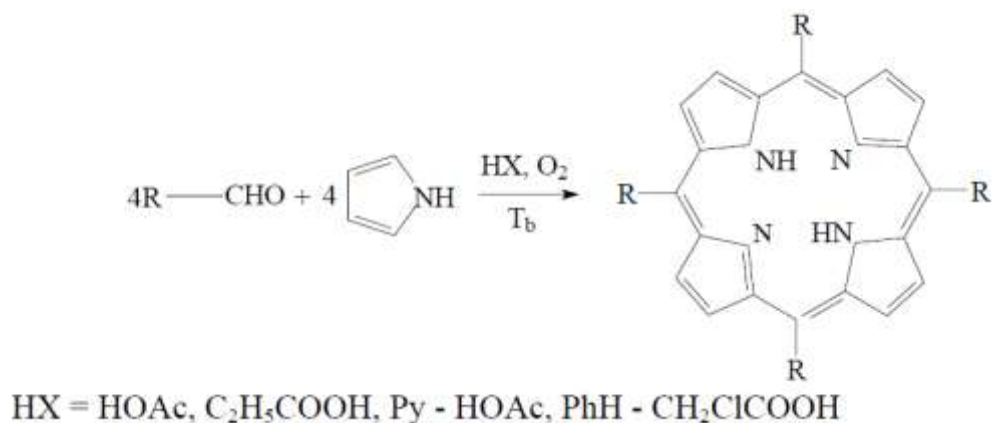
- 1) монопиррольная конденсация;
- 2) конденсация дипирролилметенов, дипирролилметанов и дипирролилкетонов непосредственно в порфириновый макроцикл;
- 3) с предварительным конструированием тетрапиррольных структур, замыкающихся в макроцикл [154].

Выбор метода определяется:

- 1) симметрией молекулы порфирина;
- 2) характером заместителей, их устойчивостью в условиях синтеза;
- 3) взаимным расположением заместителей;
- 4) доступностью исходных соединений.

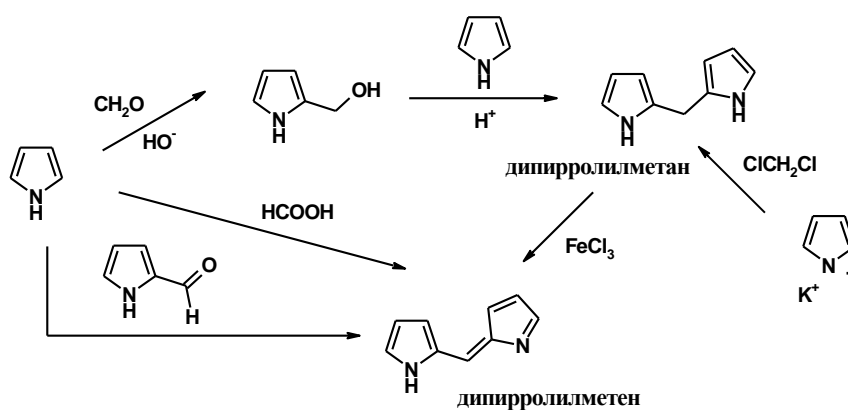
Усовершенствованный метод Ротемунда состоит в конденсации пиррола с альдегидами в кислой среде в присутствии кислорода. В качестве кислоты НХ используют НОАс, C_2H_5COOH , смеси $Ru-NOAc$, $PhH-CH_2ClCOOH$. Условия проведения: рефлюксирование при температуре кипения смеси, O_2 . Выделение продукта: 1. охлажденную реакционную смесь фильтруют после 12-72 часов стояния; 2. реакционную смесь упаривают. Применяя замещенные пирролы или смесь замещенных и незамещенных пирролов, получают функциональные производные порфиринов с заместителями в β -положениях (схема 1.27).

Схема 1.27



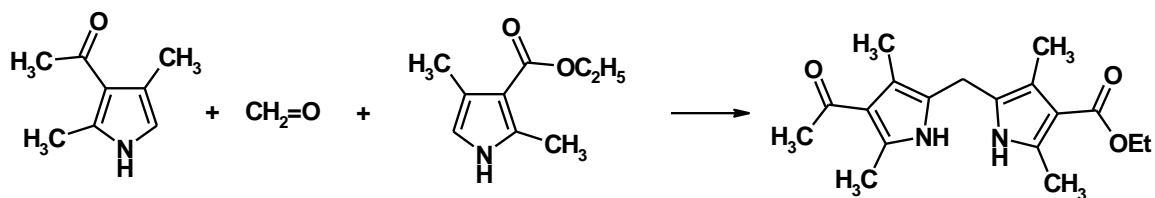
Конденсация дипирролилметенов и дипирролилметанов часто используется для построения порфиринов по причине доступности исходных реагентов (схема 1.28).

Схема 1.28



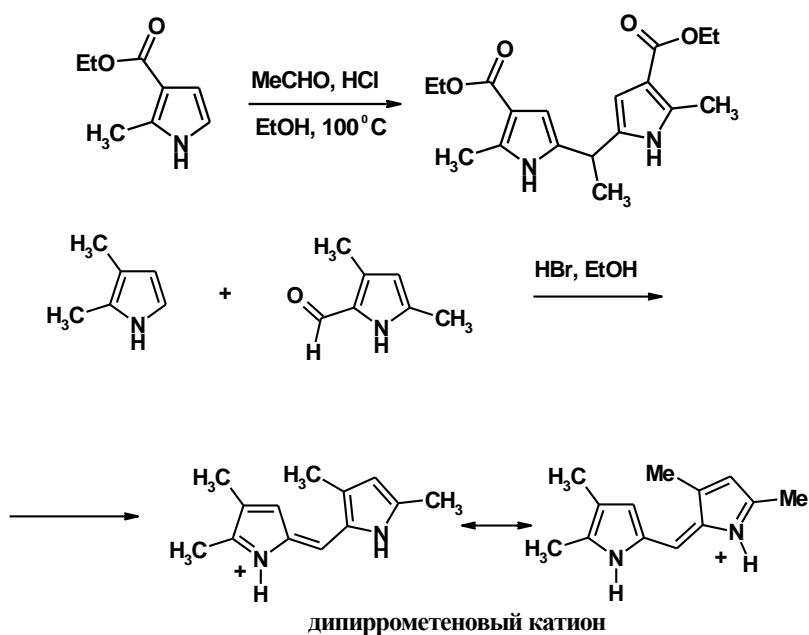
Несимметричные производные получают по схеме 1.29.

Схема 1.29



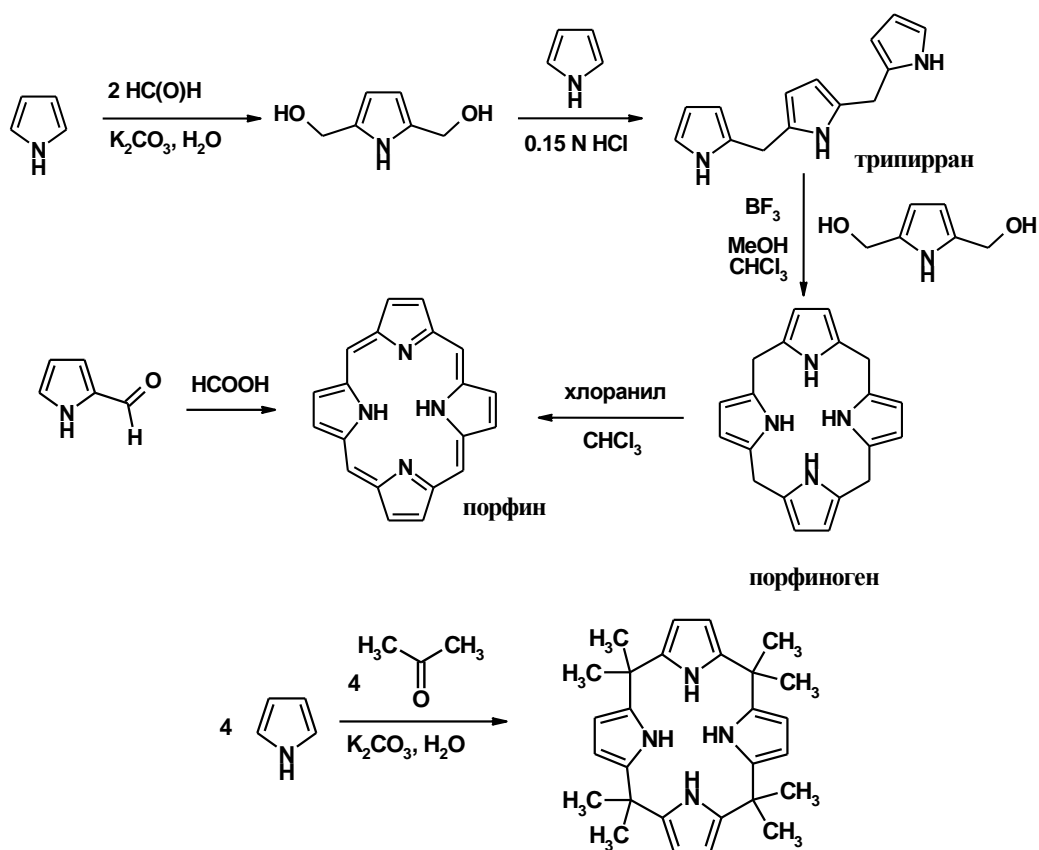
Часто используется реакция 2,3-дизамещенных пирролов с ацетальдегидом (схема 1.30).

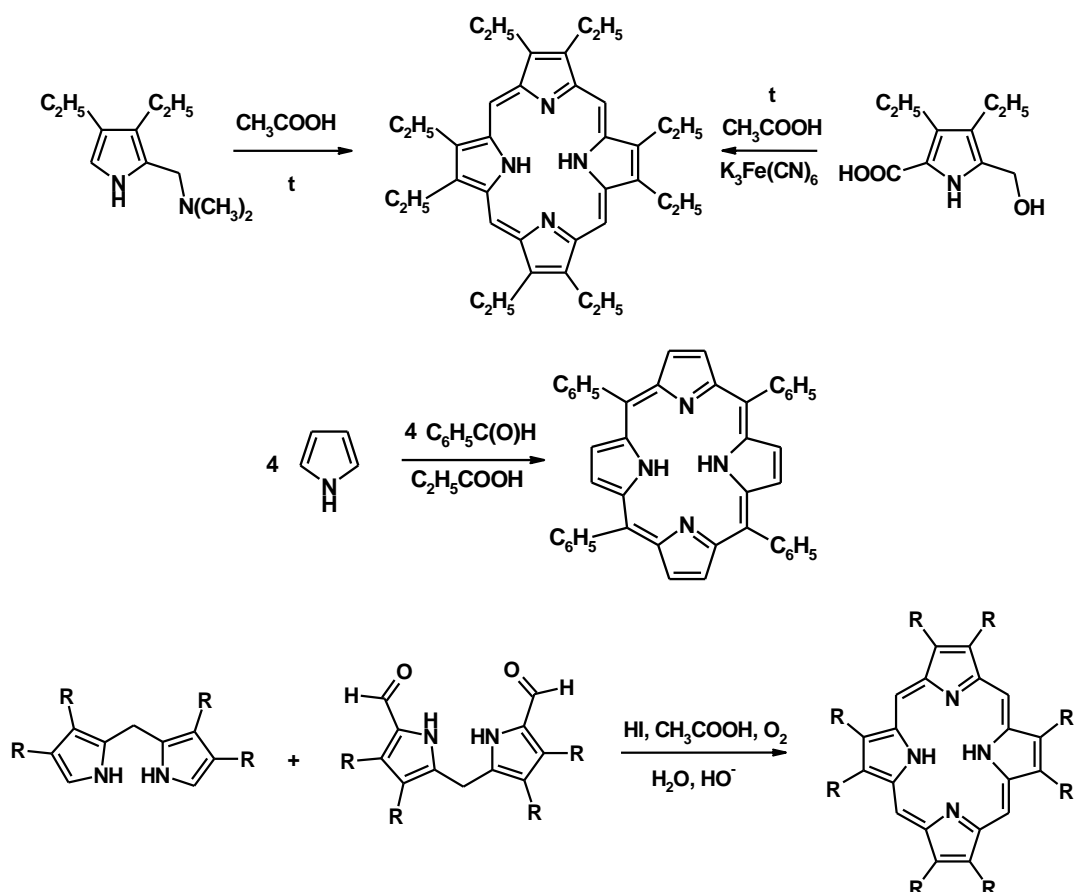
Схема 1.30



Для построения симметричных порфиринов используют реакции на основе бис(гидроксиметил)пиррола либо пиррол-2-карбальдегида (схема 1.31).

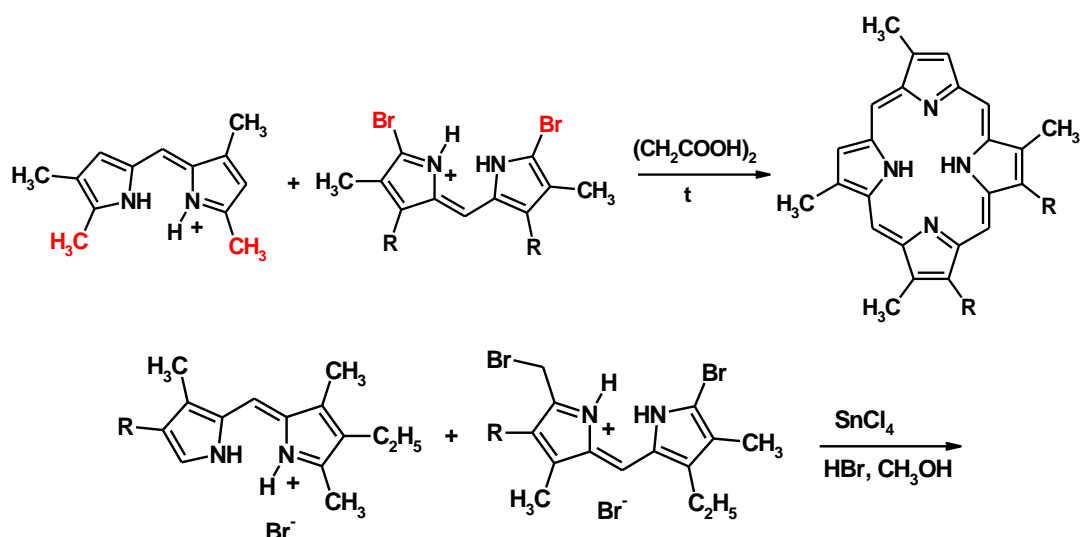
Схема 1.31

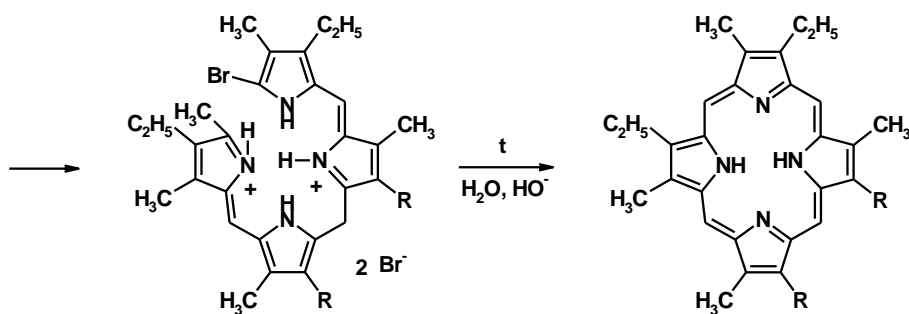




Для получения несимметричных порфиринов чаще всего используют конденсацию дипиррилметеновых систем (схема 1.32) [155].

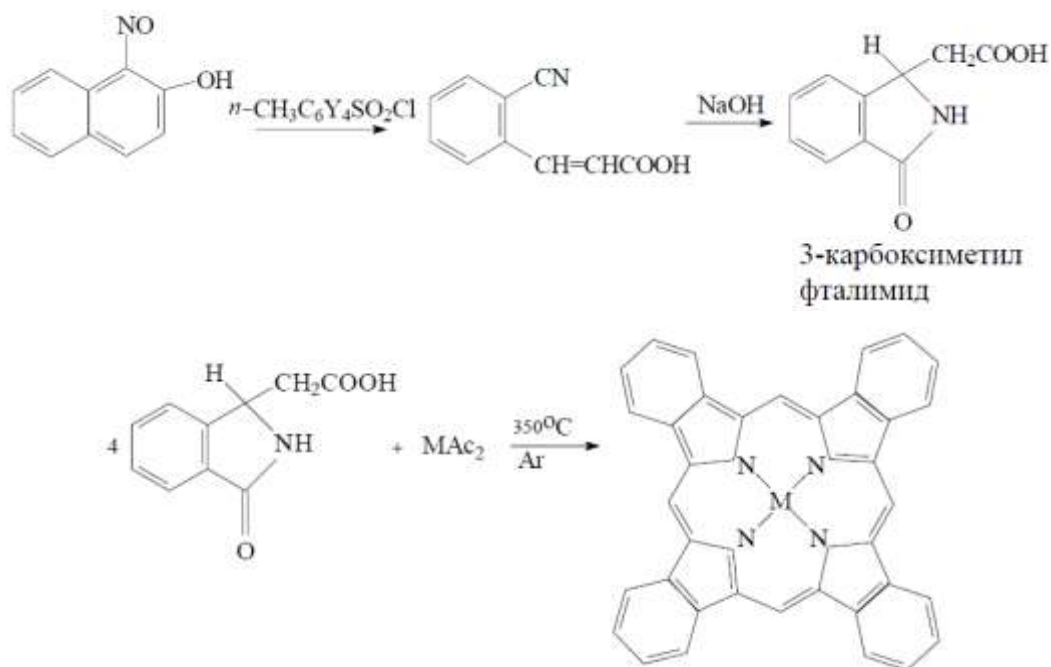
Схема 1.32





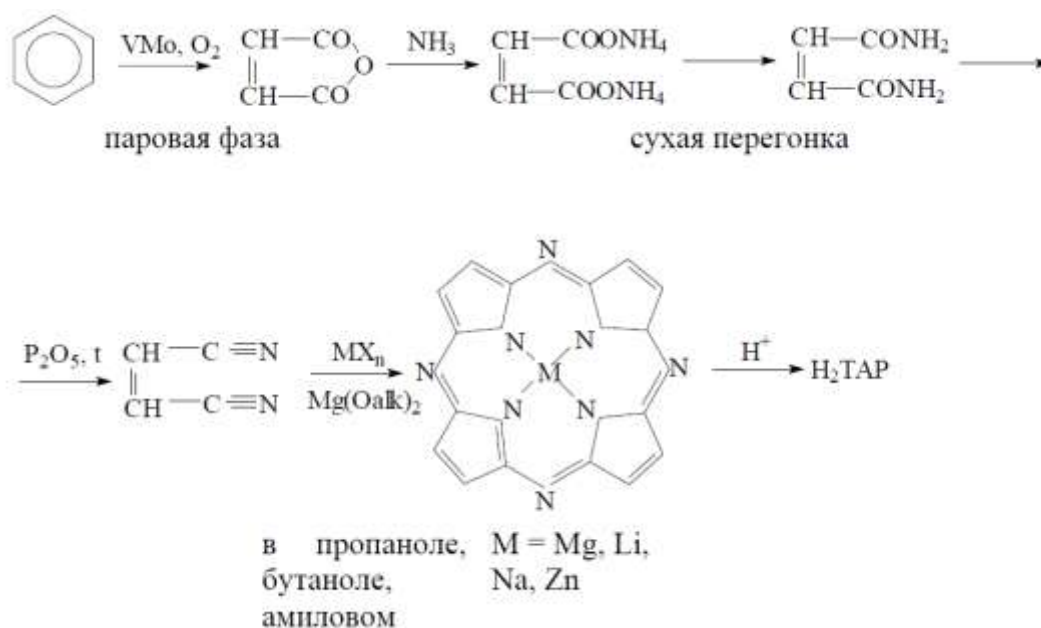
Классический метод получения тетрабензопорфиринов - запекание 3-карбоксиметилфталимида с ацетатом металла при 345-350 °С в инертной атмосфере (схема 1.33).

Схема 1.33



Наилучший способ синтеза *тетраазапорфина* (порфиразина) – по реакции темплатного синтеза из динитрила малеиновой кислоты. Можно использовать ангидрид кислоты, но в присутствии мочевины, нитробензола и катализатора - NH_4MoO_4 (схема 1.34) [156].

Схема 1.34



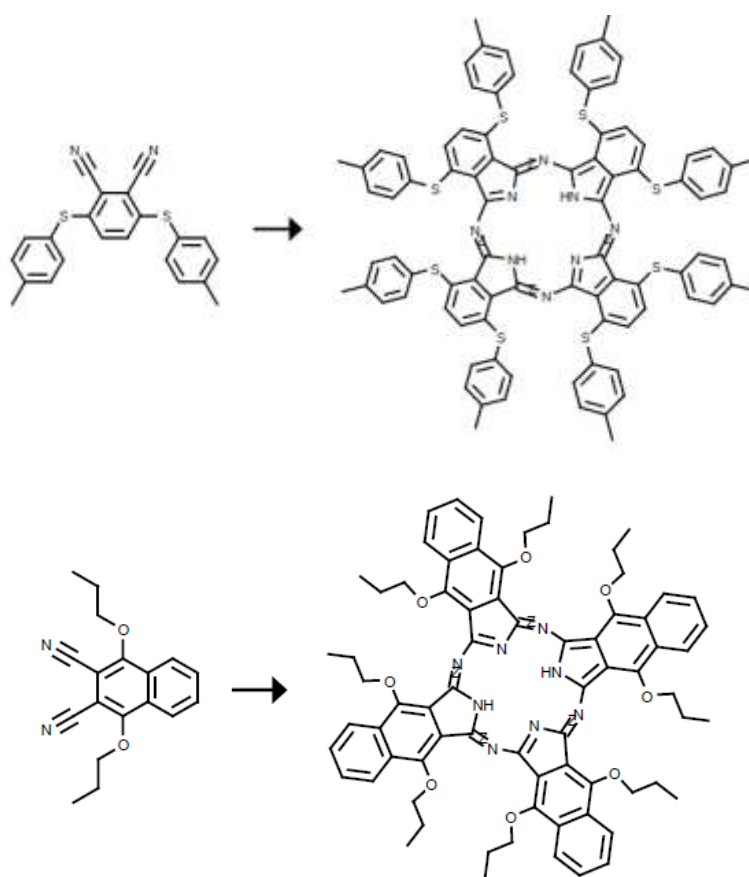
Для получения фталоцианинов наиболее удобен темплатный синтез из производных фталевой кислоты: динитрила, фталимида, фталевого ангидрида, самой кислоты в присутствии катиона-комплексобразователя. Независимо от исходного вещества синтез всегда идет через стадию образования о-динитрила фталевой кислоты. Заключительная стадия включает группирование вокруг иона металла биполярных ионов иминоизоиндоленина, которые затем замыкаются в цикл. Реакция проходит в расплаве сухих реагентов спеканием или в высококипящем растворителе (нитробензол, о-дихлорбензол, трихлорбензол, этиленгликоль, хинолин) (схема 1.35).

Схема 1.35



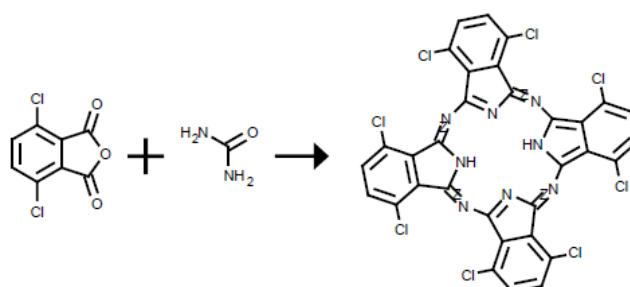
На основе дицианобензолов или дицианонафталинов с соответствующими заместителями синтезируют разнообразные азапорфирины, реакцию проводят в пропаноле или бутаноле при 120 °C в присутствии хлорида лития и t-бутоксид калия с последующим добавлением гидрохинона (схема 1.36) [157], [158].

Схема 1.36

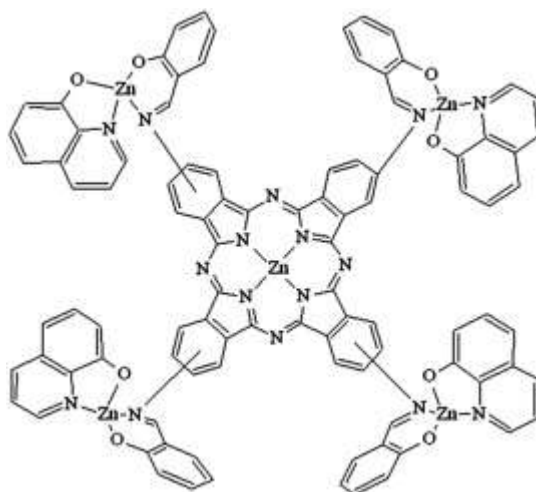


Удобным подходом к синтезу азапорфиринов представляется взаимодействие фталевого ангидрида с мочевиной [159]. Реакция протекает при нагревании реагентов в присутствии молибдата аммония в 1,2,4-трихлорбензоле при 155 °С в течение 3 часов и последующем нагревании с сурьмой и хлоридом аммония в течение 7 ч (схема 1.37).

Схема 1.37

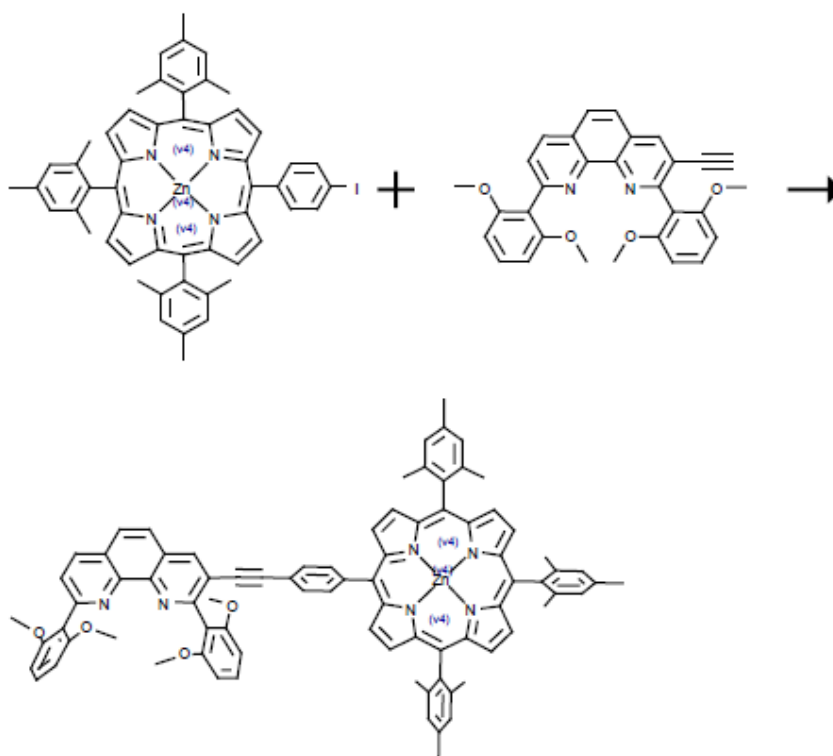


Следует отметить, что в последние годы появились исследования, направленные на дизайн комбинированных лигандов, в состав которых входит фрагмент азапорфирина. В качестве примера можно привести конъюгаты фталоцианина с четырьмя салицилиденамино-комплексами [160].



Реакция кросс-сочетания использована для получения конъюгата порфирина с азатрифениленом, содержащим в α -положении к аза-группам метоксифенильные остатки (схема 1.38) [161].

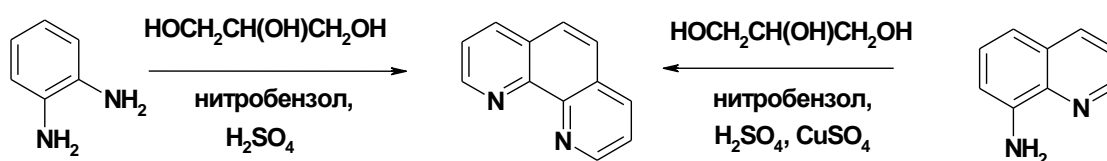
Схема 1.38



1.2.4.2. Азатрифенилены

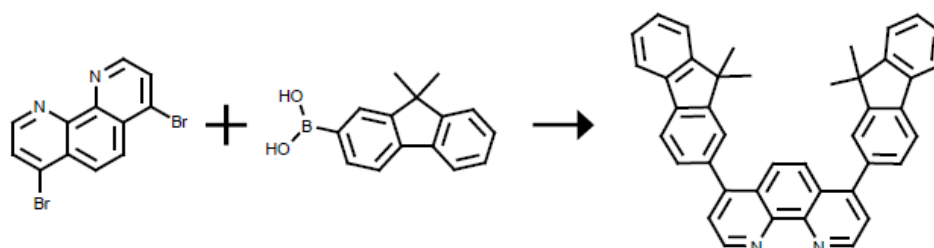
Большая группа N,N-лигандов, перспективных для применения в качестве сенсоров, имеют структуру азатрифенилена. Исходный незамещенный азатрифенилен синтезируют реакцией Скраупа на основе о-фенилендиамина или 8-аминохинролина (схема 1.39) [162], [163].

Схема 1.39



После введения заместителей в пиридиновые кольца азатрифенилена структуру подвергают модификации, для этого эффективно использовать реакции кросс-сочетания (схема 1.40) [164].

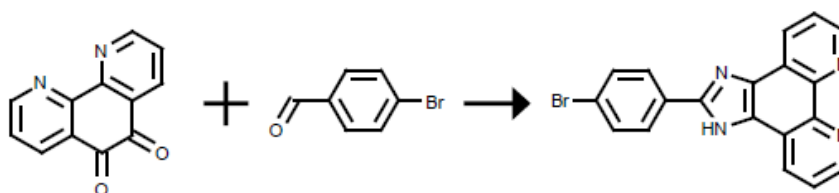
Схема 1.40



2,9-Бис(6-((метоксиметил)окси)метил)пиридин-2-ил)-1,10-фенантролин синтезируют взаимодействием 2,9-дибром-1,10-фенантролина с 2-метоксиметил-оксиметилпиридин-6-ил-трибутилоловом в присутствии трифенилфосфин-палладий-дихлорида [165].

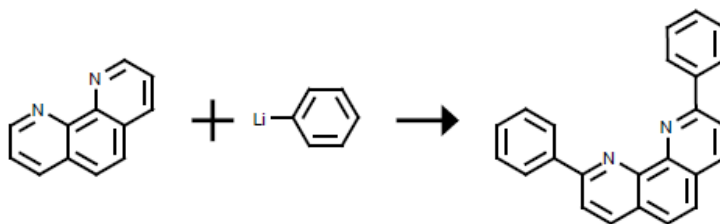
Аннелирование дополнительного имидазольного цикла по центральному бензольному кольцу достигается взаимодействием 1,10-фенантролин-5,6-диона с ароматическим альдегидом в присутствии ацетата аммония в уксусной кислоте (схема 1.41) [166].

Схема 1.41



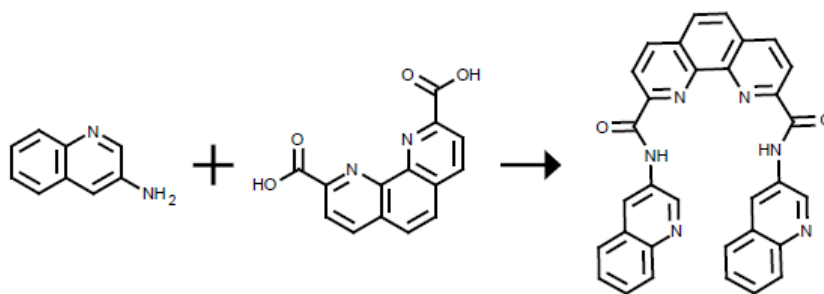
В реакции 1,10-фенинтролина с бутиллитием образуется 2,9-дифенил-1,10-фенантролин (схема 1.42) [167].

Схема 1.42



Производные 1,10-фенантролина, содержащие в положениях 2 и 9 амидные группировки, представляют собой ценные лиганды. Такие соединения получают взаимодействием фенантролиндикарбоновой кислоты с амином при выдерживании в ДМФА в присутствии 1-этил(3-(3-диметиламино)пропил)карбодиимидгидрохлорида и 1-гидрокси-7-азабензотриазола (схема 1.43) [168].

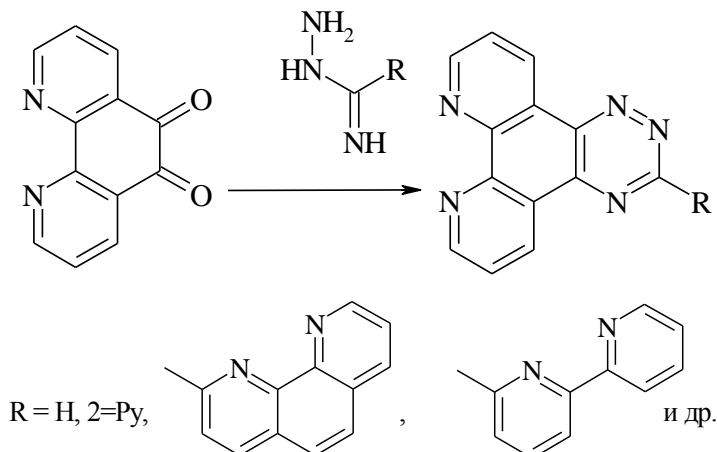
Схема 1.43



При взаимодействии 1,10-фенантролина с 2-йодо-9,9-диметилфлуореном и бутиллитием образуется 2,9-бис(флуоренил)фенантролин [169]. В аналогичной реакции 1,10-фенантролина с арилбромидами в присутствии лития были получены 2,9-бис(арил)фенантролины [170].

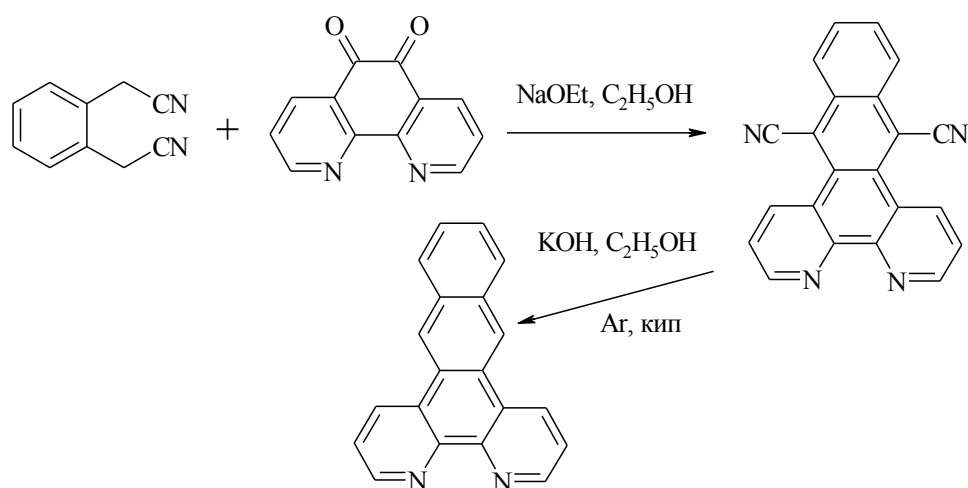
Использование дипиридобензохинона позволяет синтезировать пентаазатрифенилены (схема 1.44), представляющие интерес в качестве дитопных лигандов [171], [172], [173].

Схема 1.44



Взаимодействие 1,2-дицианометилбензола с дипиридобензохиноном приводит к получению цианосодержащего бензотриазатрифенилена. В результате реакции со щелочью цианогруппы могут быть удалены с образованием бензотриазатрифенилена (схема 1.45) [174].

Схема 1.45



1.3. Синтез лигандов для получения металлоорганических сенсоров

1.3.1 Получение полиядерных конденсированных лигандов взаимодействием замещенных 1,2,4-триазинов с различными диенофилами

В ходе работы был предложен синтетический подход к производным (бензо)изохинолина, основанный на реакции аза-Дильса-Альдера с 1,2,4-триазинами в качестве диена и ариновыми интермедиатами, являющимися диенофилами. Методология получения разнообразных производных пиридина в результате превращения соответствующих 1,2,4-триазинов известна уже продолжительное время [175, 176, 177]. Однако, имеются лишь немногочисленные примеры использования в подобном взаимодействии ариновых интермедиатов, причем круг диенофилов в описанных случаях ограничен дегидробензолом, для генерирования которого использовалась антраниловая кислота [178, 179].

Нами был предложен высокоэффективный синтетический метод для получения (гет)арилзамещенных изохинолина **3.1** и бензо[*b*]изохинолина **3.2**, заключающийся во взаимодействии аринов **3.3а,б** с замещенными 1,2,4-триазинами **3.4а,б** в растворе безводного толуола при 140 °С в течение 24-36 часов (схема 3.1). Продукты были получены с выходами 76 и 80% соответственно. Соответствующие арины были генерированы *in situ* действием *трет*-бутилата калия на соответствующие хлор- и бромзамещенные арены в растворе безводного толуола при 140 °С в атмосфере аргона. Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР ¹H, ¹³C, масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Так, в спектрах ЯМР ¹H соединений **3.1**, **3.2** наблюдаются характерные сигналы изохинолинового фрагмента в виде мультиплетов в областях 7.56 и 7.81 м.д. В масс-спектрах (электроспрей) соединений присутствует пик молекулярного иона.

Аналогичным образом арин, генерированный из бромфенантрена **3.5** взаимодействует с 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазином **3.6** с выходом 30% позволяя одностадийно получить 2-азатрифенилен **3.7** (схема 3.2).

Схема 3.1

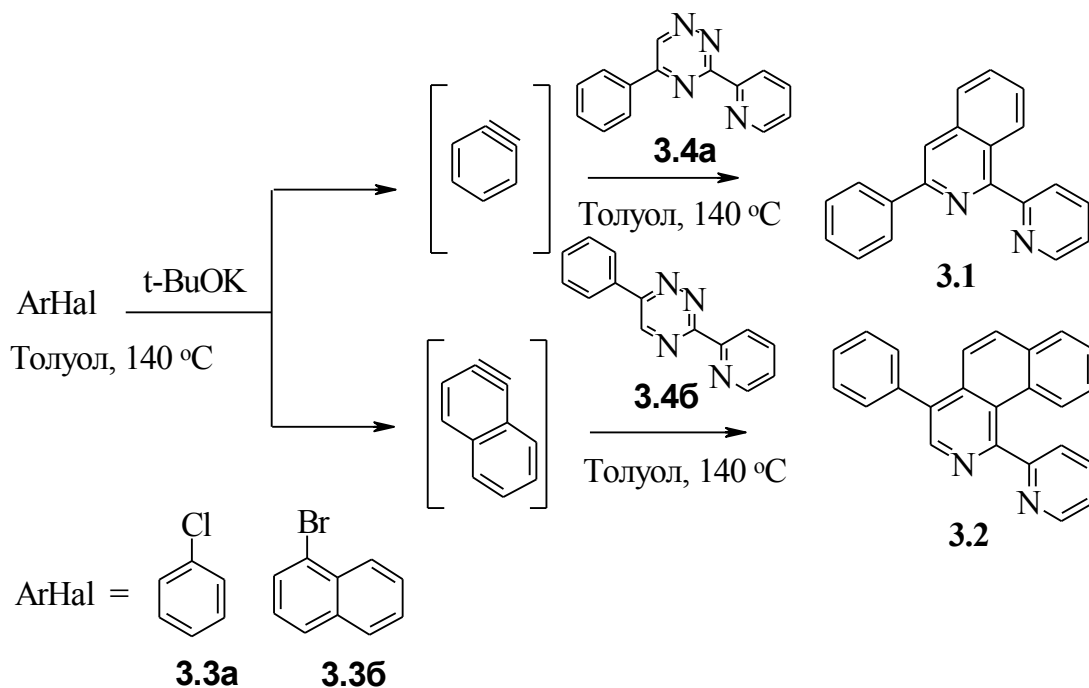
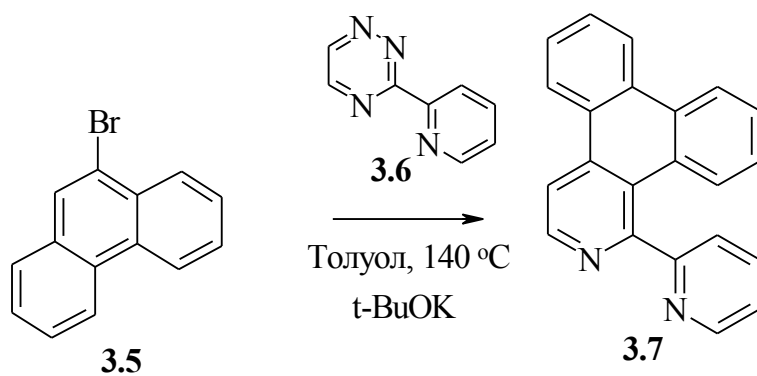
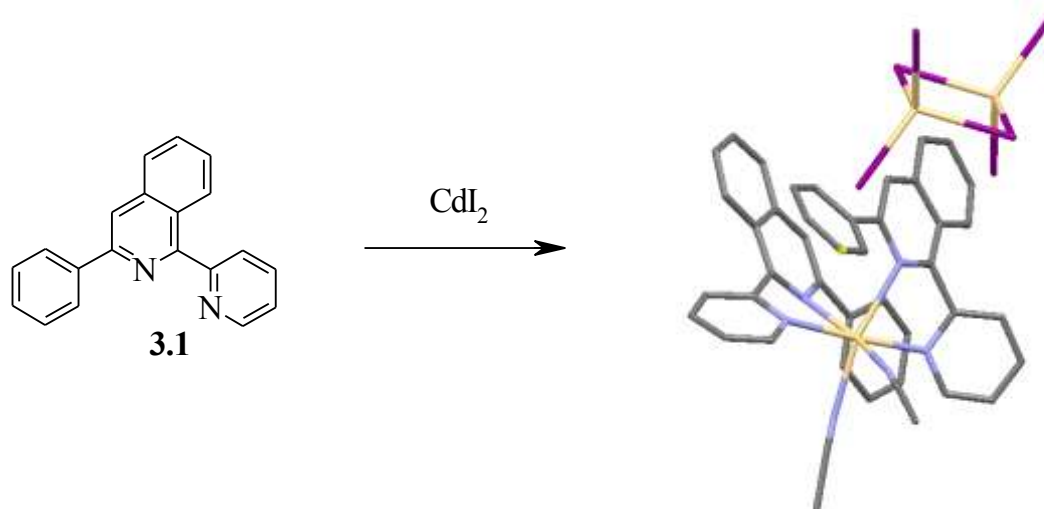


Схема 3.2



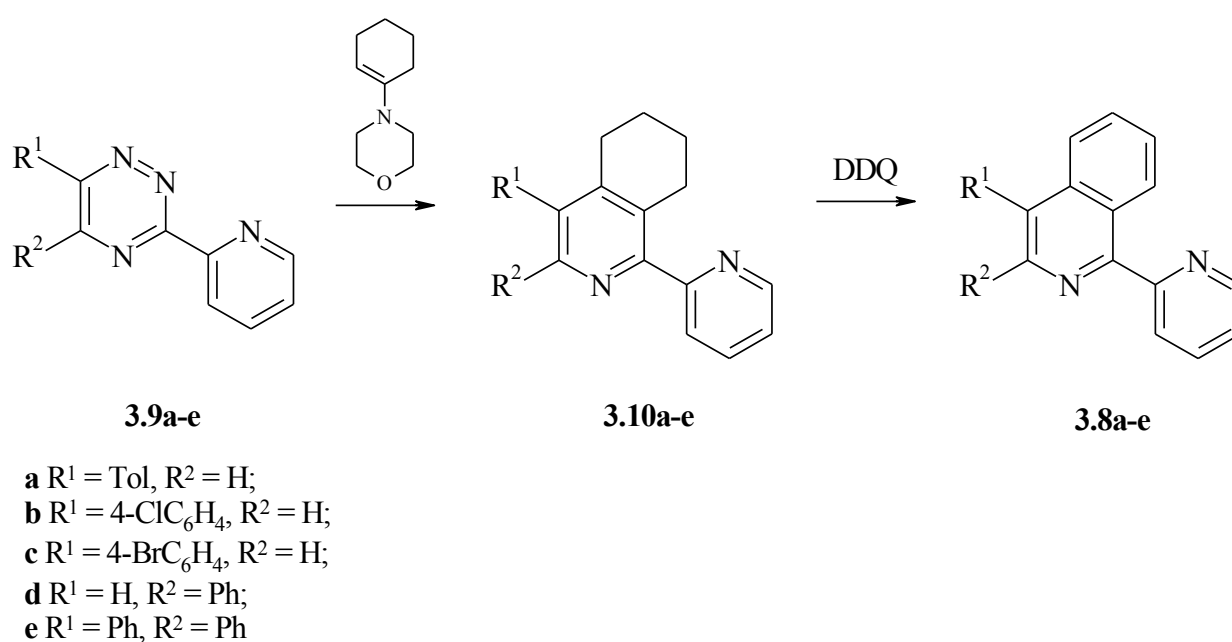
Структура соединения **3.1** была также подтверждена рентгено-структурным анализом его кадмиевого комплекса (кристаллы были получены медленным упариванием ацетонитрильного раствора) (схема 3.3).

Схема 3.3



В ходе работы был также предложен альтернативный синтетический подход к арилзамещенным 1-(2-пиридил)изохинолинам **3.8** через 1,2,4-триазины **3.9** в результате реакции циклоприсоединения с последующим окислением введенного циклогексенового заместителя пиридина (схема 3.4). Были подобраны условия успешного протекания реакции аза-Дильса-Альдера (в отсутствие растворителя при 200 °С в избытке енамина) и окисления (в качестве окислителя был использован 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинон (DDQ) при кипячении в *o*-ксилоле (использование более низкокипящих растворителей обеспечивало крайне низкую степень превращения соединений **3.10** в **3.8**)).

Схема 3.4



Строение промежуточных тетрагидроизохинолинов было подтверждено данными рентено-структурного анализа (рис. 3.1 и 3.2).

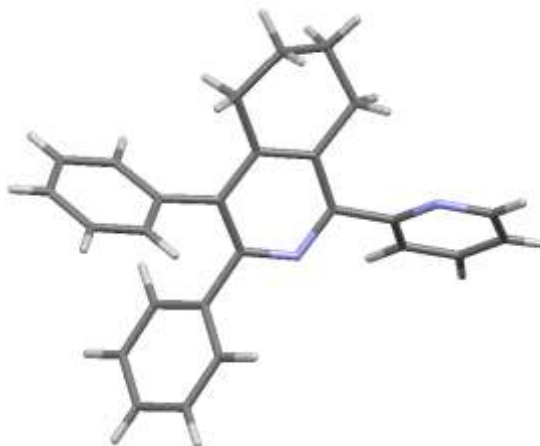


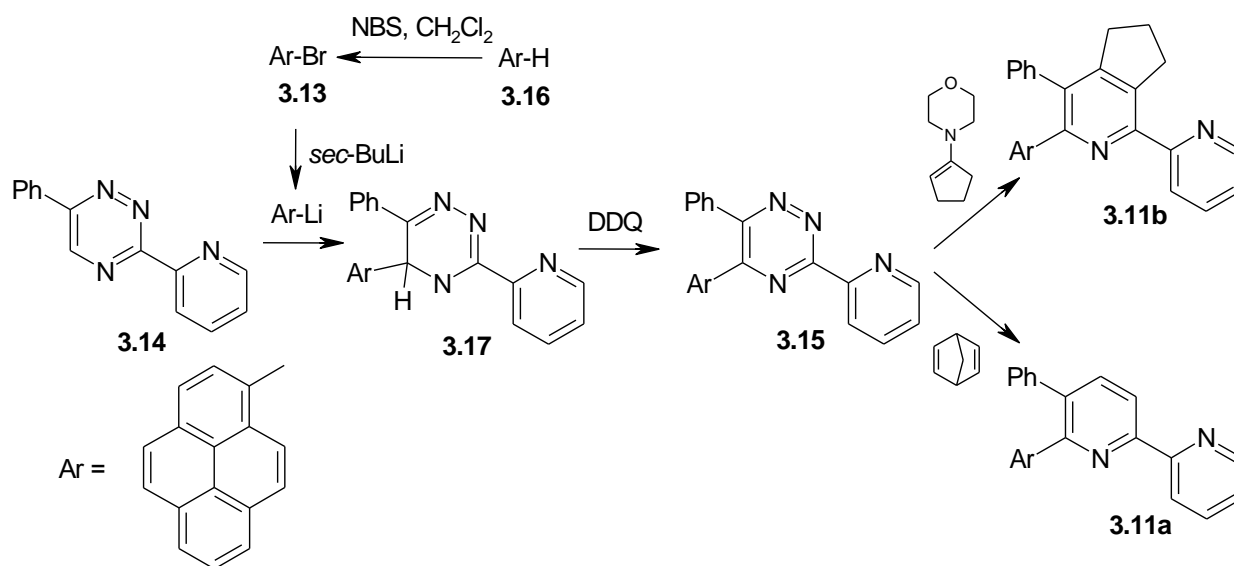
Рис. 3.1. Кристаллическая структура тетрагидроизохинолина **3.10e**



Рис. 3.2. Кристаллическая структура тетрагидроизохинолина **3.10c**

Также нами был предложен синтетический подход к новым фотолюминесцентным 5-арил-2,2'-бипиридинам **3.11**, имеющим остаток пирена в положении 6 в результате S_N^H реакции между литиевой солью пирена **3.13** и 3-(2-пиридил)-5-фенил-1,2,4-триазином **3.14** и последующей реакции аза-Дильса-Альдера образующегося 5-арил-1,2,4-триазина **3.15** (схема 3.5).

Схема 3.5



В качестве исходного соединения для получения целевых структур нами был использован 3-(2-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин **3.14**, полученный по описанной методике [180]. Согласно литературным данным, ввиду высокого π -дефицитного характера 1,2,4-триазины способны образовывать стабильные σ -аддукты с различными нуклеофилами, которые могут быть успешно подвергнуты ароматизации различными способами [181]. В данном случае в качестве нуклеофила была использована литиевая соль пирена, полученная *in situ* на основе соответствующего бромарена **3.16** в результате реакции обмена атома брома на литий. 1-Бромпирен **3.16** был синтезирован по описанной ранее методике [182]. В результате взаимодействия полученного *in situ* литиевого производного с триазином **3.14** в смеси толуола и ТГФ был выделен стабильный σ -аддукты **3.17** с выходом 96%. Было найдено, что в данной реакции более эффективно использование *sec*-BuLi вместо *n*-BuLi, т.к. иначе мы наблюдали с помощью масс-спектрометрии образование нежелательных продуктов *N*-бутилирования 1,2,4-триазина.

Структура аддукта **3.17** была доказана на основании данных масс-спектрометрии (электроспрей), а также ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и элементного анализа. В спектрах ЯМР ^1H могут быть отмечены синглет протона при sp^3 -гибридном атоме углерода в области 7.00 м.д., а также слабополюный синглет протона фрагмента NH. В спектре ^{13}C ЯМР может быть выделен сигнал sp^3 -гибридного атома углерода в области 54.9 м.д.

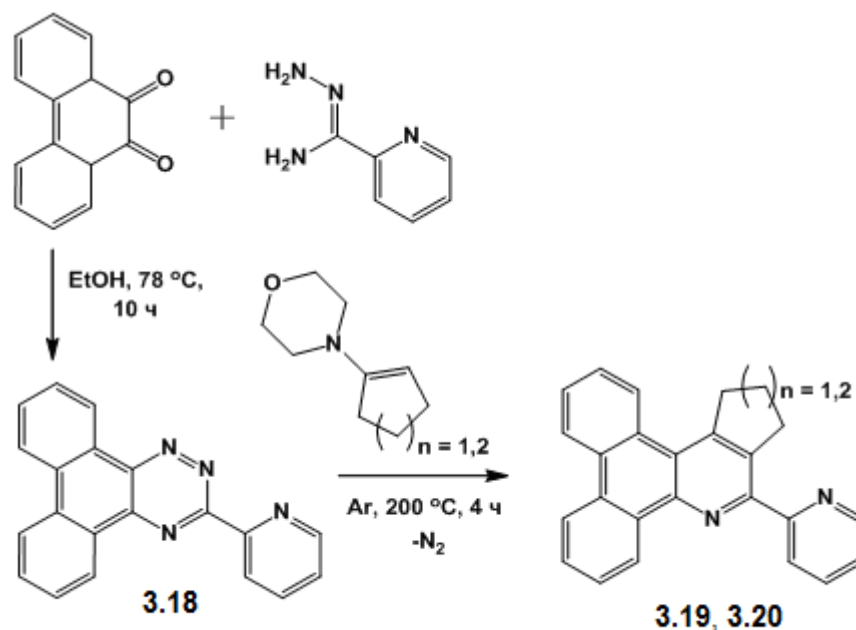
Для ароматизации полученного σ -аддукта **3.17** в качестве окислителя нами был использован 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинон (DDQ) при комнатной температуре в растворе хлористого метилена, реакционная масса подвергалась очистке колоночной хроматографией с применением нейтральной окиси алюминия. Структура 1,2,4-триазина

3.15 была подтверждена данными масс-спектрометрии, а также ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

Трансформация 1,2,4-триазинового цикла в пиридиновый была осуществлена в результате реакции 6-пиренил-1,2,4-триазина **3.15** с 2,5-норборнадиеном или 1-морфолиноциклопентеном в растворе *o*-ксилола, реакция в обоих случаях потребовала достаточно длительного кипячения. Продукт **3.11a** очищался колоночной хроматографией, в случае более растворимого соединения **3.11b** была использована перекристаллизация, структура была подтверждена данными масс-спектрометрии, а также ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и элементного анализа. В частности, в спектре ^1H ЯМР могут быть отмечены сигналы фенильного заместителя, АВ-системы центрального пиридинового кольца, протонов остатка 2-пиридила, а также полядерной ароматической системы. В случае соединения **3.11b** вместо сигналов протонов АВ-системы пиридина наблюдаются сигналы алифатических протонов циклопентенового фрагмента. Следует отметить, что зачастую бипиридиновые лиганды, содержащие остаток пирена, имеют выраженную низкую растворимость и использование реакции аза-Дильса-Альдера с енаминами является возможно лучшим и единственным методом увеличения растворимости олигопиридиновых лигандов и их металлокомплексов.

Методология получения разнообразных производных пиридина в результате модификации соответствующих 1,2,4-триазинов в данной работе впервые была применена для синтеза гетероциклических производных трифенилена. Реакция аза-Дильса-Альдера ранее не охарактеризованного [183] 3-(пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*]-1,2,4-триазина **3.18** с 1-морфолиноциклоалкенами позволила получить моноазатрифенилены **3.19** и **3.20** (схема 3.5).

Схема 3.6



Соответствующий триазатрифенилен **3.18** был получен посредством нагревания 9,10-фенантренихинона с пиридил-амидразоном [184] в растворе этанола при 78 °C в течении 12 ч. Взаимодействие приводит к продукту реакции с выходом 56 %. Соответствующие азатрифенилены **3.19** и **3.20** были получены с выходами 68-78 % посредством нагревания соединения **3.18** в присутствии 5-кратного избытка соответствующего енамина в течение 3-5 часов при 200 °C. Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР 1H , ^{13}C , масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Так, в спектрах ЯМР 1H соединений **3.19-3.20** наблюдаются характерные сигналы фрагментов циклоалкановых фрагментов в виде мультиплетов в области 1.70-3.60, а также сигналов ароматической части в виде мультиплетов в области 7.00-9.50 м.д и пиридинового фрагмента. В масс-спектрах (электроспрей) присутствует пик молекулярного иона. Структура соединения **3.19** также подтверждена рентгено-структурным анализом его кадмиевого комплекса (рис. 3.3).

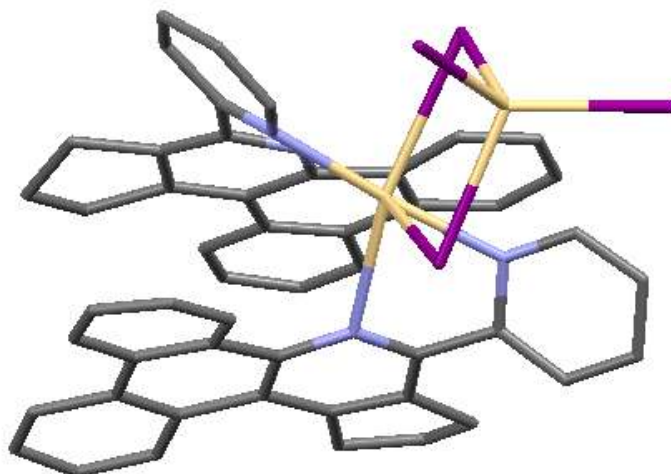


Рис. 3.3. Кристаллическая структура кадмиевого комплекса соединения **3.19**

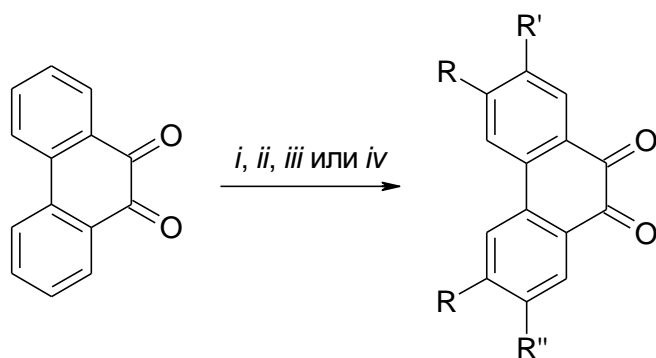
В литературе к настоящему времени описан ряд способов функционализации 9,10-фенантренина. Таким образом, его различные производные могут быть использованы в реакции гетероциклизации с амидразонами с получением 1,2,4-триазиновых аналогов функционализированных азатрифениленов, что наряду с реакцией аза-Дильса-Альдера было использовано в данной работе для получения функционализированных моноазатрифениленов.

В частности, в результате бромирования фенантренина *N*-бромсукцинимидом в серной кислоте может быть получен 2,7-дибромфенантренин **3.21a** [185] (схема 3.7). Иодирование фенантренина с применением *N*-йодсукцинимидом в среде серной кислоты позволяет получить 2,7-дийодфенантренин **3.21c** (данная методика иодирования [186] ранее была предложена для флуоренона и для получения соединения **3.21c** использована не была). Альтернативная методика получения соединения **3.21c** [187] с использованием молекулярного йода в окислительных условиях (были проведены опыты с перманганатом калия и диоксидом марганца) неожиданно привела к 2-йодфенантренину **3.21d** (также представляющего интерес с точки зрения получения азатрифениленов) вопреки литературным данным, согласно которым в данных условиях образуется 2,7-дийодфенантренин **3.21d**. Структура продукта была установлена на основании данных масс-спектрометрии (APCI-MS), а также сравнения спектра ^1H ЯМР с приведенным ранее [188].

В дополнение к 2,7-дигалогензамещенным хинонам изомерный 3,6-дибромхинон **3.21b** может быть получен в результате реакции фенантренина с бромом в нитробензоле в присутствии перекиси бензоила [189].

Очевидно, что после проведения реакций гетероциклизации и аза-Дильса-Альдера атомы галогенов в молекуле моноазатрифенилена могут быть функционализированы самым различным образом с целью настройки свойств (в частности, фотофизических за счет расширения системы сопряжения). Также следует отметить, что дибензо[*f,h*]хинолины с атомами галогенов в положениях 6 и 11 могут быть использованы в качестве мономерных звеньев при получении полимеров различного назначения. Моноидпроизводное в таком случае представляет интерес в качестве конечного мономера при получении полимеров для ограничения количества звеньев в цепи.

Схема 3.7

**3.21a-d**

- 3.21a** R = H, R' = R'' = Br (метод *i*)
3.21b R = Br, R' = R'' = H (метод *ii*)
3.21c R = H, R' = R'' = I (метод *iii*)
3.21d R = H, R' = I, R'' = H (метод *iv*)

Реагенты и условия: *i*) *N*-бромсукцинимид, H₂SO₄, 20 °C, 3 ч; *ii*) Br₂, перекись бензоила, нитробензол, 110 °C, 16 ч; *iii*) *N*-йодсукцинимид, H₂SO₄, 0-20 °C, 24 ч; *iv*) I₂, KMnO₄, AcOH, Ac₂O, H₂SO₄, 35 °C, 1 ч.

Несмотря на значительную доступность галогенопроизводных фенантренхинона **3.21**, они были использованы для получения соответствующих триазатрифениленов всего в нескольких случаях [190], примеров получения подобных моноазатрифениленов в результате реакции аза-Дильса-Альдера в литературе не представлено.

при 200 °С в инертной атмосфере без растворителя) была использована для получения циклопентен-аннелированных моноазатрифениленов (10-(2-пиридил)-12,13-дигидро-11*H*-дibenzo[*f,h*]циклопента[*c*]хинолинов), которые являются более интересными благодаря лучшей растворимости по сравнению с неаннелированными аналогами. В случае дибромсодержащих триазатрифениленов **3.22a,b** данная процедура позволила успешно получить целевые моноазатрифенилены **3.24a,b** с выходами до 82%. Иные результаты были получены при использовании йодсодержащих аналогов. При проведении реакции смеси соединений **3.23a** и **3.23b**, а также **3.22c** с енамином в описанных выше условиях была получена сложная смесь продуктов. Это, вероятно, связано с частичным замещением атомов йода на остатки амина. Проведение взаимодействия в высококипящих растворителях (1,2-дихлорбензол, *o*-ксилол) также не позволило приемлемо получить целевой йодсодержащий циклопентенотриазатрифенилен. В частности, в результате длительного кипячения в *o*-ксилоле были выделены в неизменном виде исходные соединения. Таким образом, в случае йодсодержащих триазатрифениленов имеются значительные синтетические трудности при получении циклопентенаннелированных аналогов 2,2'-бипиридина. В итоге получить дийодсодержащий моноазатрифенилен **3.24c** удалось лишь при проведении реакции аза-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном. Данное соединение является менее интересным с практической точки зрения вследствие отсутствия циклопентенового фрагмента. Таким образом, при использовании йодсодержащих триазатрифениленов ввиду высокой лабильности атомов йода, вероятно, выгоднее производить замену атомов йода на какие-либо функциональные группы до проведения реакции аза-Дильса-Альдера.

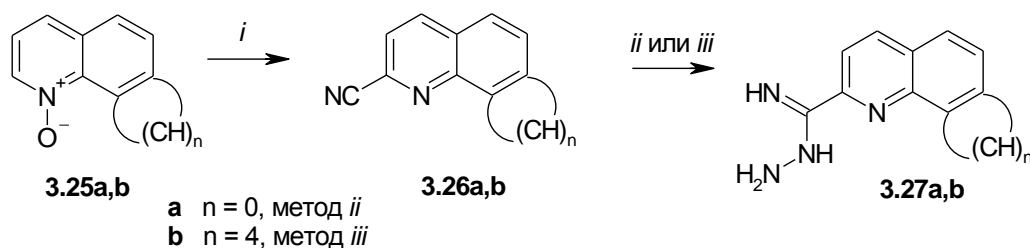
Структура полученных соединений была доказана методом ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии (электроспрей), а также элементного анализа. В частности, в спектрах ЯМР ¹H имеются сигналы АВХ-систем азатрифенилена (в случае соединения **3.24c** еще и АВ-системы), остатка 2-пиридила, а в случае моноазатрифениленов **3.24a,b** сигналы циклопентенового фрагмента в области резонанса алифатических протонов.

Известно, что расширение системы сопряжения является инструментом настройки свойств полиароматических систем. Ранее в ряду 2,2'-бипиридинов [192], 1,10-фенантролинов [193] и 2,2':6',2''-терпиридинов [194] была продемонстрирована такая возможность. В ряду пиридилмоноазатрифениленов таких исследований к настоящему времени проведено не было, поскольку к настоящему моменту описано крайне малое количество таких соединений. В данной работе нами был предложен синтетический подход к лигандам 2,2'-бипиридинового типа моноазатрифениленового ряда с

расширенной системой сопряжения за счет пиридиновой составляющей, а именно содержащим остатки 2-хинолина и 2-бензо[*h*]хинолина.

Для получения необходимых 1,2,4-триазиновых предшественников целевых структур нами было использовано взаимодействие 9,10-фенантренина и соответствующих амидразонов. Для синтеза необходимых амидразонов в качестве исходных соединений были использованы хинолин-*N*-оксид **3.25a** и бензо[*h*]хинолин-*N*-оксид **3.25b** [195] (схема 3.10).

Схема 3.10



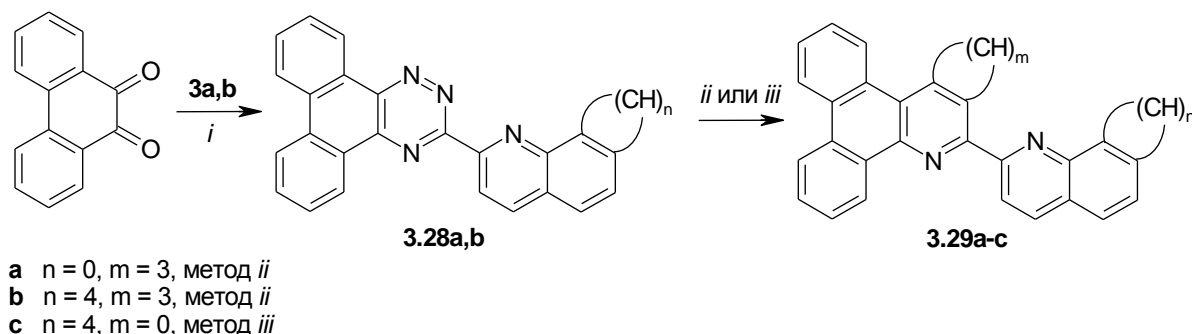
Реагенты и условия: *i*) Me_3SiCN , диметилкарбамоил хлорид, 1,2-дихлорэтан, 60 °С, 20 ч; *ii*) гидразин гидрат, этанол, 20 °С, 3 ч; *iii*) гидразин гидрат, этанол-ТГФ (1:1), 20 °С, 1 неделя.

Реакция цианирования *N*-оксидов была выполнена по модифицированной литературной процедуре [196] с применением триметилсилилцианида и диметилкарбамоилхлорида (схема 1). В качестве растворителя мы использовали 1,2-дихлорэтан вместо дихлорметана, предложенного в ранее опубликованной методике. Мы обнаружили, что данная замена растворителя позволяет производить полную конверсию исходных оксидов в продукты **3.26** в отличие от ранее предложенного варианта. Получение хинолин-2-карбоксиамидразона **3.27a** было выполнено по описанной методике [194]. Что касается бензо[*h*]хинолина, соответствующий амидразон **3.27b** является к настоящему времени неопианным соединением. Его процедура получения значительно отличается от таковой для 2-цианопиридина или 2-цианохинолина. А именно, требуется многочасовое взаимодействие 2-цианобензо[*h*]хинолина с избытком гидразингидрата вследствие крайне низкой скорости протекания процесса. Реакция проводилась в смеси этанола и ТГФ (1:1) вследствие крайне низкой растворимости исходного соединения в этаноле.

Дальнейшая реакция гетероциклизации была проведена в результате кипячения смеси 9,10-фенантренина и полученных амидразонов **3.27** в этаноле (схема 3.11). В

результате реакции наблюдается устойчивое образование осадков продуктов **3.28** при охлаждении реакционной смеси, что значительно облегчает процедуру их выделения.

Схема 3.11

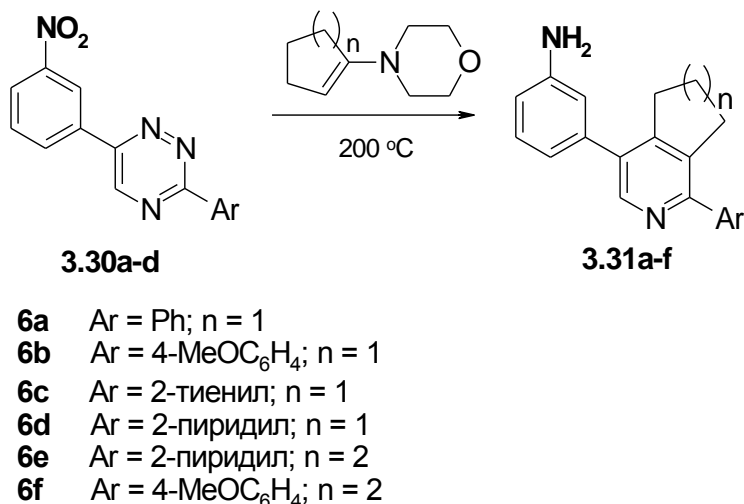


Реагенты и условия: *i*) этанол, 78 °С, 12 ч; *ii*) 1-морфолиноциклопентен, 200 °С, 3 ч; *iii*) 2,5-норборнадиен, 1,2-дихлорбензол, 180 °С, 20 h.

Дальнейшая реакция аза-Дильса-Альдера с использованием 1-морфолиноциклопентена в качестве диенофила позволяет получить циклопентен-аннелированные лиганды 2,2'-бипиридинового типа **3.29a,b**. Обработка реакционной массы ацетонитрилом приводит к устойчивому образованию осадков продуктов **3.29a,b**, т.е. использование колоночной хроматографии для их очистки не требуется. Получение моноазатрифениленов без циклопентенового фрагмента (использование в качестве диенофила 2,5-норборнадиена) оказалось возможным лишь в результате многочасового кипячения при использовании 1,2-дихлорбензола в качестве растворителя. Применение более низкокипящего *o*-ксилола оказалось неэффективным, конверсия исходного соединения в продукт **3.29c** не превышала 5% даже в результате очень длительного кипячения. Таким образом, применение 1-морфолиноциклопентена в качестве диенофила более предпочтительно, тем более что моноазатрифенилены с циклопентеновым фрагментом обычно обладают лучшей растворимостью по сравнению с соединениями, не имеющими данной группировки.

В ходе работы была также обнаружена особенность реакции 6-(3-нитрофенил)-1,2,4-триазинов **3.30** с 1-морфолиноциклопентеном в инертной атмосфере при высокой температуре. Мы обнаружили, что при этом кроме ожидаемой реакции циклоприсоединения реализуется еще и восстановление нитрогруппы до аминопроизводного (схема 3.12).

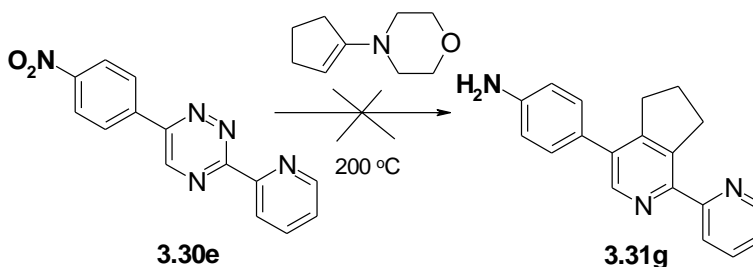
Схема 3.12



Продукты **3.31** образуются с выходами до 40%, предположительно в роли восстановителя выступает енамин.

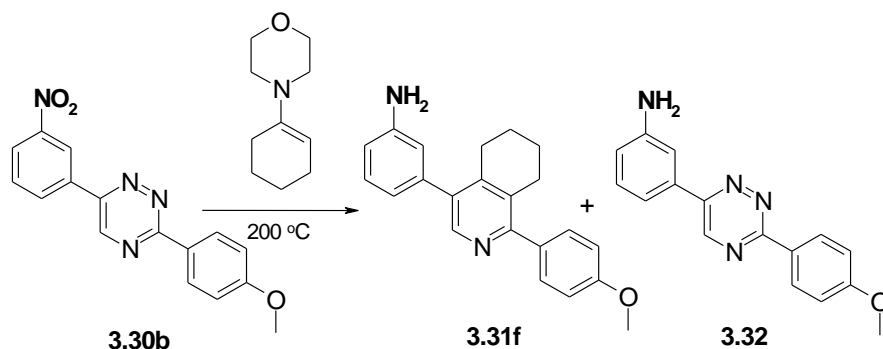
Необходимо отметить, что данное превращение гладко реализуется лишь при наличии нитрогруппы в положении 3 фенильного заместителя, в случае ее расположения в положении 4 при попытке проведения реакции в аналогичных условиях нами была получена сложная смесь продуктов (схема 3.13).

Схема 3.13



Также мы установили, что более эффективно данное превращение реализуется в случае применения 1-морфолиноциклопентена (n = 1). При n = 2 только 2,2'-бипиридин **3.31e** был получен как единственный продукт, но с меньшим выходом, чем в случае n = 1. В случае реакции триазина **3.30b** с 1-морфолиноциклогексеном нами была получена смесь двух продуктов (пиридин **3.31f** и аминифенилтриазин **3.32** в соотношении 3:1, схема 3.14).

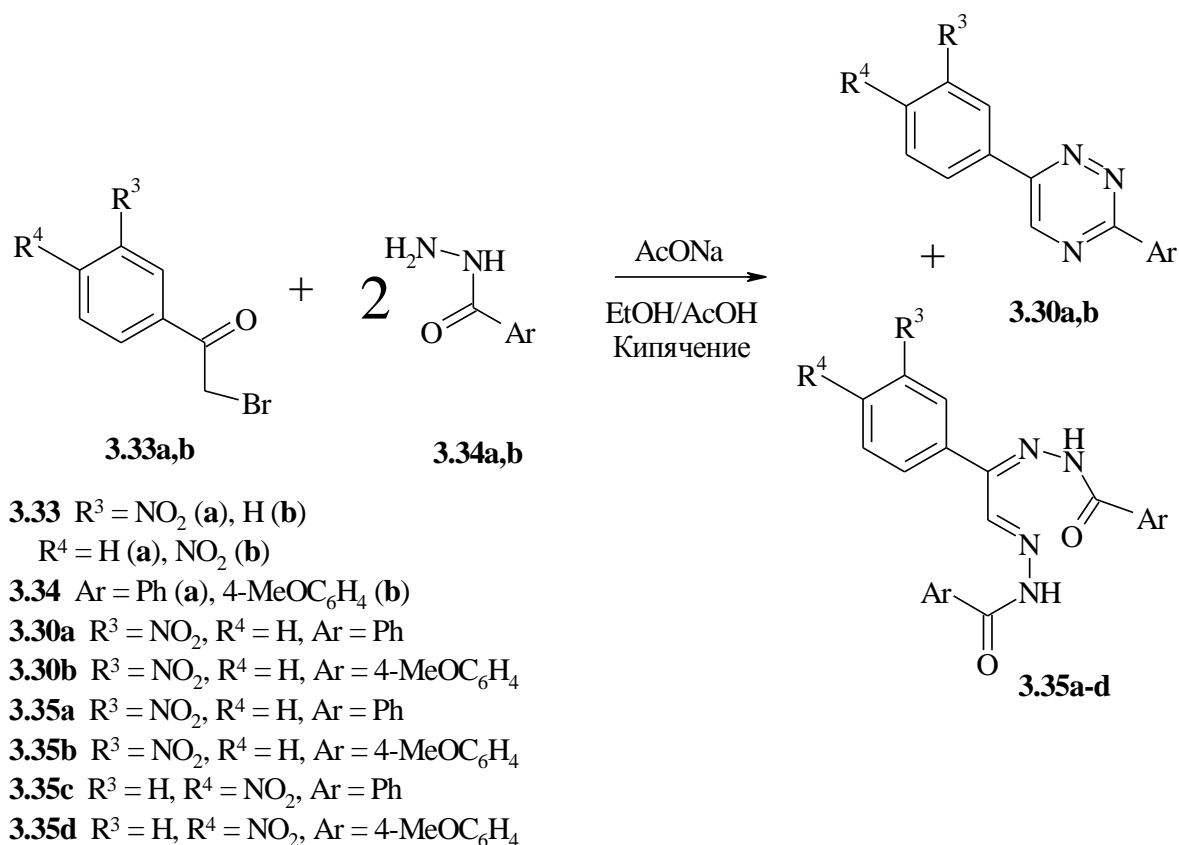
Схема 3.14



В ходе получения промежуточных триазинов **3.30** взаимодействием 2-бромацетофенонов с двумя эквивалентами гидразидов карбоновых кислот нами было обнаружено, что в ряде случаев при использовании этой реакции кроме ожидаемых 1,2,4-триазинов образуется еще один продукт реакции – дигидразон фенилглиоксаля (схема 3.15).

В частности, при кипячении в атмосфере аргона 2-бром-3'-нитроацетофенона **3.33a** с гидразидами **3.34a,b** в смеси этанол-уксусная кислота (3:1) в присутствии ацетата натрия было зафиксировано образование триазинов **3.30a,b** с выходами 41-45% и дигидразонов 3-нитрофенилглиоксаля **3.35a,b** с выходами 14-16%. При этом нами был использован эффективный метод разделения соединений **3.30a,b** и **3.35a,b**, основанный на их разной растворимости: после проведения процедуры синтеза в первую очередь наблюдается формирование осадков менее растворимых циклических триазинов **3.30a,b**, и лишь после длительной выдержки фильтрата происходит формирование осадков более растворимых гидразонов **3.35a,b**. При проведении реакции на воздухе доля дигидразонов **3.35a,b** в продуктах реакции значительно возрастает (выход данных продуктов достигает 40-45%, выход триазинов **3.30a,b** снижается до 10-15%).

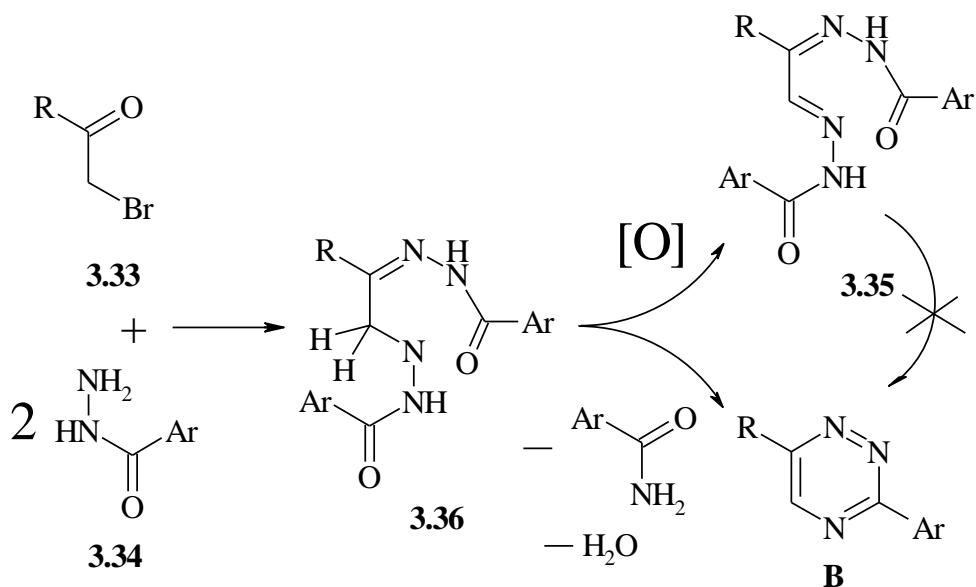
Схема 3.15



В случае использования 2-бром-4'-нитроацетофенона **3.33b** было зафиксировано образование исключительно дигидразонов 4-нитрофенилглиоксаля **3.35c,d** с выходами 36-42%, ожидаемые 1,2,4-триазины образовывались лишь в следовых количествах даже при проведении реакции в атмосфере аргона.

Очевидно, что соединения **3.35** являются продуктами окисления кислородом воздуха промежуточных при синтезе триазинов **В** продуктов алкилирования **3.36** гидразида кислоты **3.34** бромацетофеноном **3.33** (альтернативный путь реакции, схема 3.16). При этом следует отметить, что продукты **3.19** уже не могут быть превращены в триазины **В**.

Схема 3.16



Ранее подобные соединения были заявлены лишь в единственной публикации [197] и процедура их выделения и разделения продуктов реакции являлась более сложной, чем предложенные в рамках данной работы. Структура полученных соединений подтверждена данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и элементного анализа. По данным спектров ЯМР однозначно можно отметить наличие двух остатков гидразида карбоновой кислоты. Кроме этого, характеристичными являются однопротонный синглет азометинового атома водорода в области 8.65-8.84 м.д. и два уширенных синглета N-H протонов. ИК-спектры содержат полосы, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп, а также групп N-H. В спектре ¹³C ЯМР следует отметить слабопольные сигналы карбонильных групп в области 160-165 м.д. В спектрах отсутствуют сигналы алифатической метиленовой группы в области 4.00-4.50 м.д., что позволяет однозначно приписать продуктам структуру **3.35**, но не **3.36**.

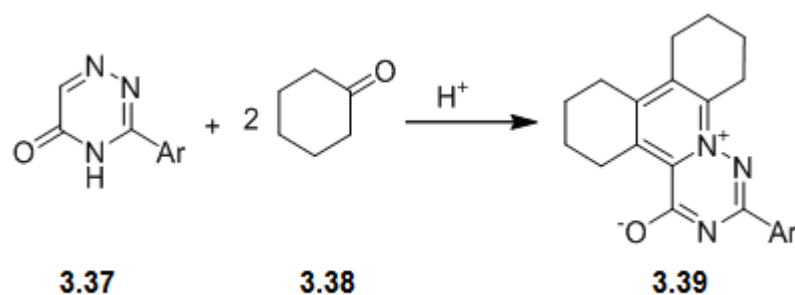
В случае дигидразонов **3.35c,d** в спектрах ЯМР ¹H было отмечено наличие двух сигналов N-H групп, а для соединения **3.35c** и азометинового протона (соотношение интенсивностей сигналов близко к 1:1). Это может быть объяснено присутствием двух геометрических изомеров (*син*- и *анти*-) данных соединений. Спектры ¹³C ЯМР содержат большой набор сигналов углеродов, чем ожидалось в случае наличия одного изомера, что также подтверждает данное предположение. Следует отметить, что подобный эффект был зафиксирован лишь для соединений **3.35в,г**, другие дигидразоны показали наличие лишь одного изомера.

1.3.2. Получение азатрифениленов посредством взаимодействия 3-R-1,2,4-триазин-5(4H)-онов с циклогексаноном и последующей ароматизации

При образовании нефлуоресцентных π -комплексов с электрон-дефицитными субстратами [198, 199] эффективность тушения фотолюминесценции зависит от скорости переноса электрона от полиароматического соединения (донора) к нитросоединению (акцептору). Согласно данным литературы эффективность такого электронного взаимодействия может быть усилена посредством введения фрагментов кислот Льюиса (например металлолов или азиниевых катионов) в состав поли(гетеро)ароматического сенсора [200]. Полинитросоединения несут в своем составе фрагменты оснований Льюиса (атомы кислорода нитрогрупп) и таким образом Льюисово взаимодействие с катионами и другими кислотами Льюиса будет ускорять электронную коммуникацию «донор-акцептор» и интенсифицировать процесс тушения фотолюминесценции [201].

Из литературы широко известен метод синтеза алифатических прекурсоров трифенилена посредством циклотримеризации циклогексанола. Кроме этого, недавно опубликован метод получения циклогексан-аннелированных 1,2,4-триазиниевых катионов посредством взаимодействия 3-R-1,2,4-триазин-5(4H)-онов с циклогексаноном [202]. Взаимодействие триазина-5(4H)-онов **3.37** с циклогексаноном **3.38** в условиях кислотного катализа трифторметансульфокислотой или *para*-толуолсульфокислотой приводит к образованию триазатрифенилен-олатов общей структуры **3.39** (схема 3.17).

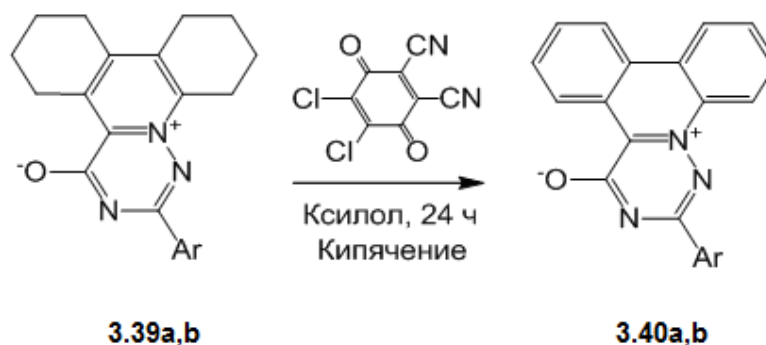
Схема 3.17



Полученные соединения представляют интерес в качестве прекурсоров азааналогов трифенилена. Для ароматизации соединений **3.39** в соответствующие трифенилены нами применялись несколько методов. Наиболее эффективным оказалось кипячение в растворе *o*-ксилола в присутствии 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона (6 экв) в течение 12-24 часов (схема 3.18). Продукты реакции получены с выходами до 60 %. Структура полученных соединений **3.40** подтверждена данными спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C , масс-спектрометрии и элементного анализа. По данным спектров ЯМР однозначно

можно отметить наличие ароматической структуры трифениленового типа, что выражается наличием мультиплетов в области 7.50-10.50 м.д. Кроме этого, характерным является исчезновение протонов алифатического типа, характерных для исходного соединения.

Схема 3.18



Ar = Ph (a), 4-Tol (б).

Совместная кристаллизация триазатрифенилена **3.40a** с 2,4,6-тринитрофенолом в растворе хлороформа приводит к образованию устойчивого кристаллосольвата, стехиометрия которого соответствует 1:1, что было установлено на основании данных рентгено-структурного анализа (рис. 3.4).

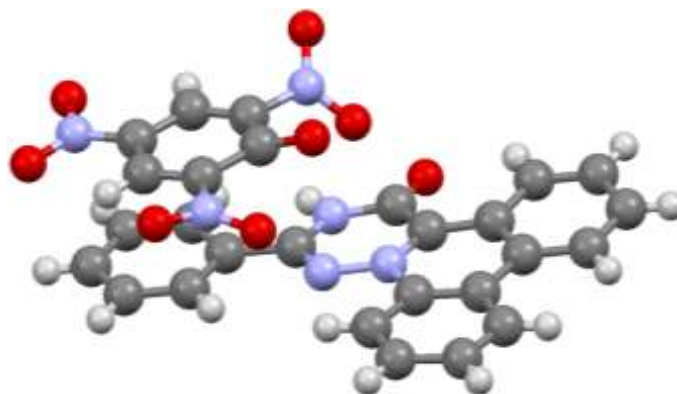


Рис 3.4. Молекулярная структура комплекса соединения **3.24a** с пикриновой кислотой.

Производные азатрифенилена представляют значительный интерес за счет своих перспективных фотофизических и координационных свойств. Они представлены в ряде природных соединений. В неорганической биохимии перспективным является использование азатрифенилена и его аннелированных производных в качестве интеркалирующих лигандов – компонентов люминесцентных металлокомплексов, применяемых для изучения структуры ДНК, а также его дефрагментации. Кроме этого,

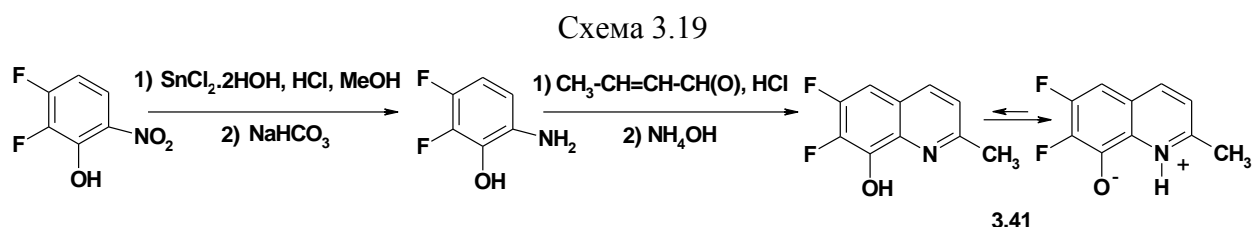
азатрифенилены показали свою перспективность в качестве люминесцентных сенсоров органических анионов и нитроароматических соединений.

Полученные гетероциклические производные трифенилена являются перспективными сенсорами для обнаружения алифатических нитросоединений, так как несут в своей структуре гетероциклический (азиновый, триазиновый, триазиниевый) фрагмент в дополнение к полиароматическому фрагменту трифенилена. Ожидается, что Льюисовы взаимодействия между атомами кислорода нитрогрупп и гетероциклическим фрагментом трифенилена будут обеспечивать дополнительный фактор для последующего успешного обнаружения нитросодержащих соединений с использованием полученных гетероциклических производных трифенилена.

1.3.3. Новые фторсодержащие лиганды

Выбор фторсодержащих производных обусловлен специфическими свойствами атома фтора, благодаря которым, например, фторсодержащие органические полупроводники обладают высокой электронной мобильностью, прекрасной устойчивостью на воздухе, низкой температурой сублимации и уширенной энергетической щелью. Кроме того, наличие атомов фтора в бензоядре в положениях 6 и 7 оказывает влияние как на положение полосы испускания, так и на интенсивность флуоресценции, повышает растворимость стирилпроизводных в органических растворителях и позволяет проводить дальнейшую модификацию.

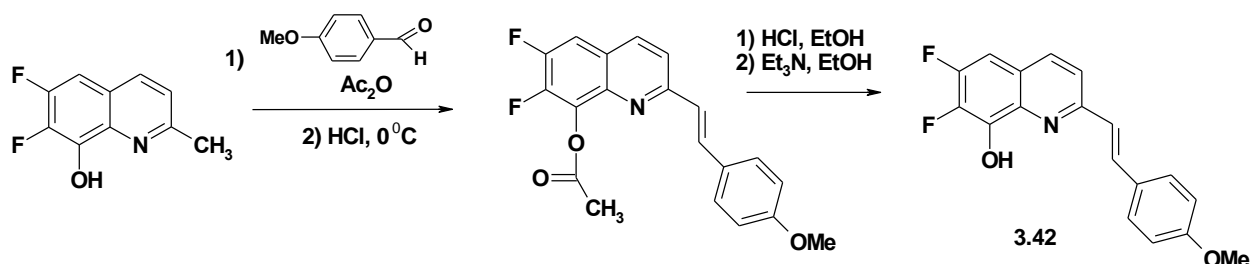
2-Метил-6,7-дифтор-8-оксихинолин **3.41** впервые получен на основе 2,3-дифтор-6-нитрофенола (схема 3.19), который был восстановлен до 2,3-дифтор-6-аминонитрофенола хлоридом олова в соляной кислоте. Взаимодействием аминофенола с кротоновым альдегидом в среде соляной кислоты при кипячении с последующей нейтрализацией аммиачным раствором был синтезирован хинолин **3.41**.



На основе **3.41** был получен лиганд **3.42** (схема 3.20). Ацетоксипроизводное было выделено в тех же условиях, которые использовались для нефторированных аналогов, но в отличие от них оно образуется не в виде гидрохлорида, а в свободном виде вследствие более низкой основности дифторхинолина по сравнению с хинолином. Спектр ЯМР ^1H

фторсодержащего 8-ацетоксипроизводного характеризуется дублетами протонов этенового фрагмента при 7.24 и 7.72 м.д с КССВ 16.3 Гц, что соответствует *транс*-конфигурации. Производное **3.26** также находится в *транс*-форме, о чем свидетельствуют дублеты протонов этенового фрагмента при 7.26 и 8.01 м.д. с КССВ 16.1 Гц в растворе DMSO-*d*₆.

Схема 3.20



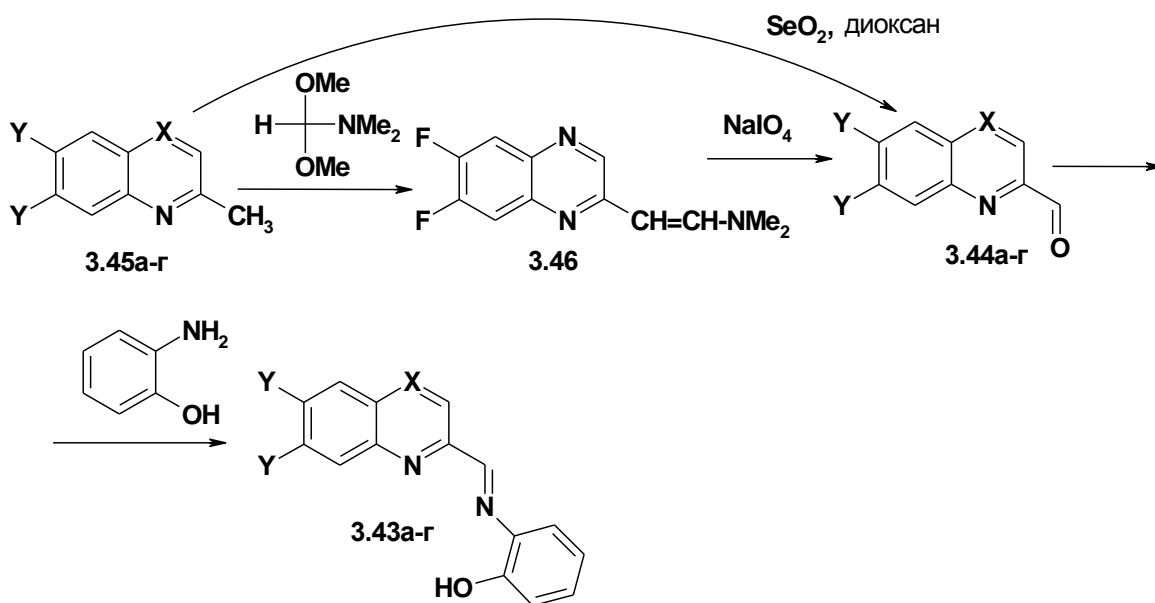
Бензазины, содержащие в положении 2 азометиновый фрагмент, можно рассматривать как аза-аналоги 2-стирилбензазинов, интерес к которым в последнее время возрос в связи с возможностью их применения в качестве материалов для электронных устройств. В рамках проекта синтезированы новые азометины – бензазино-2-карбоксалидин-2-аминофенолы **3.43**, перспективные лиганды с N,N,O - координацией металла.

2-Формилбензазины **3.44а-в** успешно образуются при окислении 2-метилпроизводных **3.45а-в** диоксидом селена при кипячении в диоксане [203, 204, 205]. Данный способ не позволил получить альдегид **3.44г** в индивидуальном виде вследствие протекания конденсации образующегося альдегида с непрореагировавшим 2-метилпроизводным **3.45г**. По этой причине для синтеза альдегида **3.45г** нами выбран метод, основанный на взаимодействии 2-метилбензазина с диметилацеталем диметилформамида и окислении полученного интермедиата периодатом натрия, описанного для 2-метил-3-фенил-3Н-хиназолин-4-онов [206]. Структура альдегида **3.44г** и интермедиата **3.46** подтверждена методом ЯМР ¹H.

Азометины **3.43а-г** были синтезированы взаимодействием альдегидов **3.44а-г** с *о*-аминофенолом в кипящем в этаноле в течение 30 минут (схема 3.21).

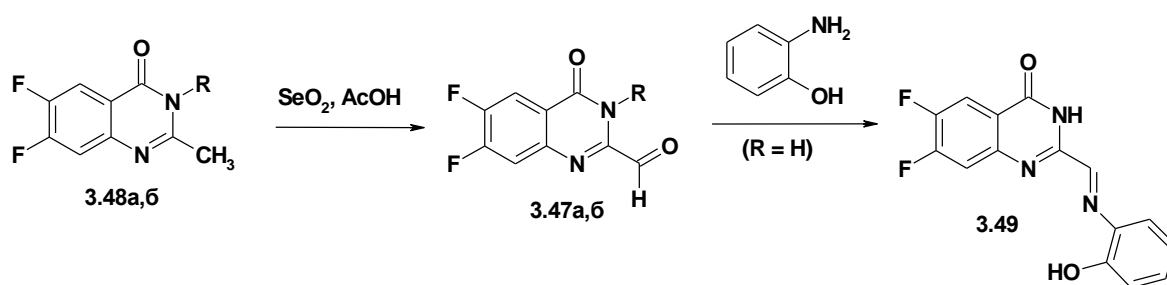
2-Формилхиназолин-4-оны **3.47а,б** синтезированы окислением 2-метилпроизводных **3.38а,б** диоксидом селена при кипячении в ледяной уксусной кислоте (схема 3.14). Соединения **3.47а,б** менее реакционноспособны, чем альдегиды **3.44а-г** – для образования азометина **3.49** требуется 3 часа, при длительном кипячении 3-фенильного производного **3.47б** с *о*-аминофенолом в этаноле азометин не был получен (схема 3.22).

Схема 3.21



3.43, 3.44, 3.45: X = CH, Y = H (а), F (б); X = N, Y = H (в), F (г).

Схема 3.22

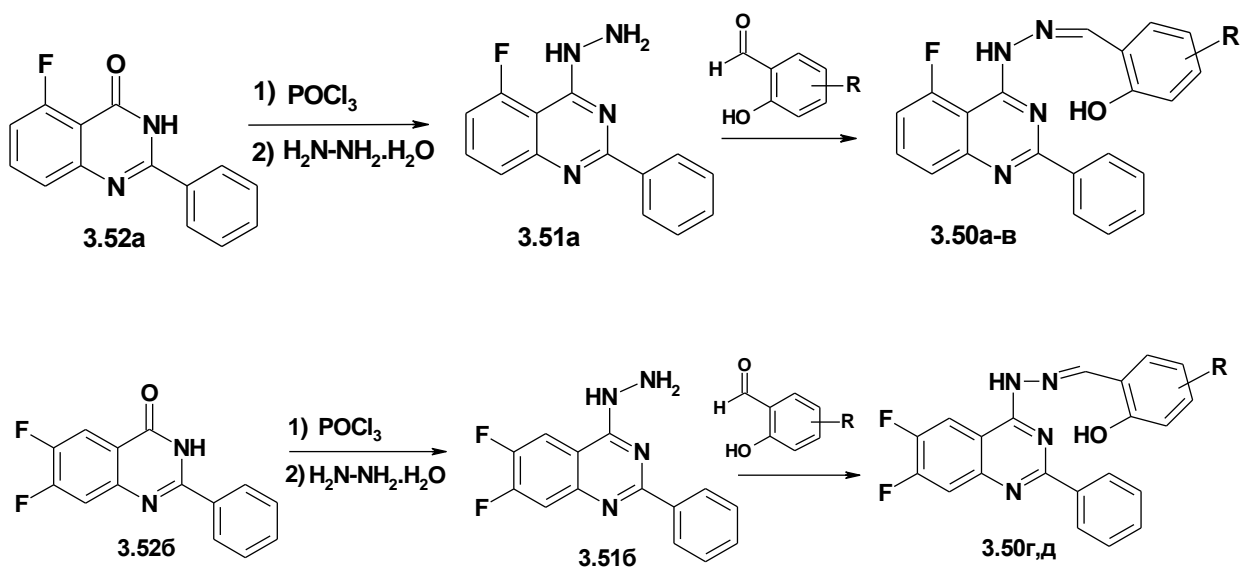


R = H (а), Ph (б)

Осуществлена модификация положения 4 хиназолиновой структуры путем введения гидразоновой группировки, способной к N,N,O-координации металла. Выбор фенильного заместителя в положении 2 обусловлен наличием люминесцентных свойств у 2-фенилхиназолинов, содержащих в положении 4 заместитель с длинной цепью сопряжения.

Синтез **3.50a-д** осуществлен нагреванием 2-фенил-4-гидразинокхинолинов **3.51a,б** с производными салицилового альдегида в этаноле (схема 3.23). В спектрах ЯМР ^1H лигандов **3.50a-д** проявляются мультиплеты фторбензольного, фенильного и гидроксифенильного фрагментов, а также синглеты OH и $-\text{CH}=\text{N}-$ групп и дублеты NH.

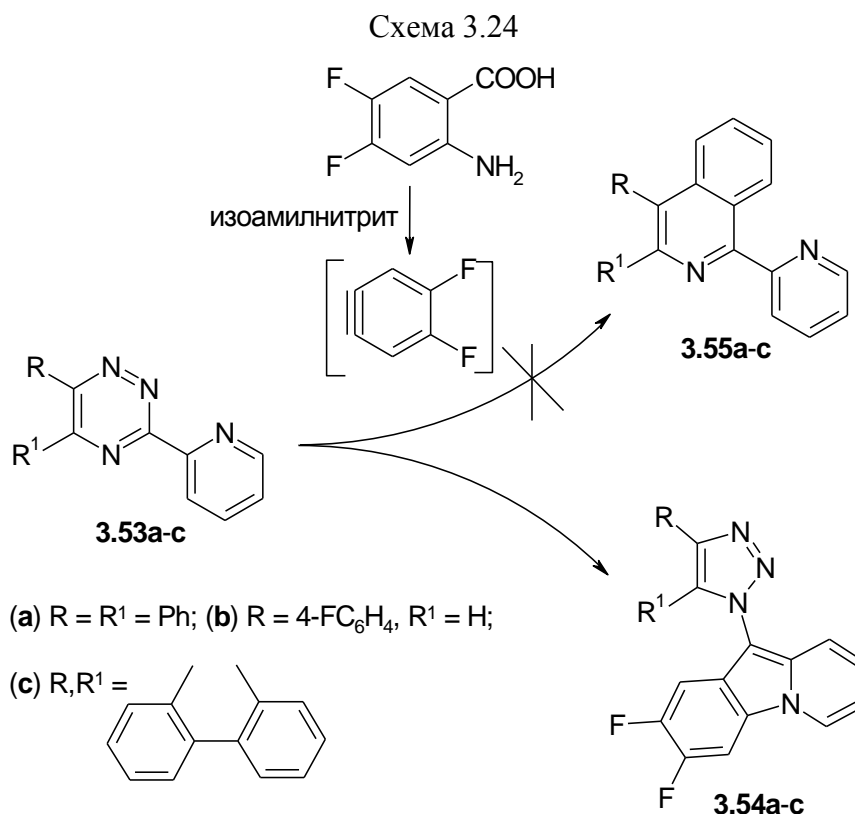
Схема 3.23



5-монофторпроизводные **3.50**: R = H (**а**), 4-OH (**б**), 3,5-диBr (**в**).

6,7-дифторпроизводные **3.50**: R = H (**г**), 5- NO_2 (**д**).

В дополнение к разнообразным фторпроизводным хинолина и хиназолина в рамках настоящего проекта были разработаны предпосылки для развития препаративных методов получения фторированных *орто*-бис(бенз)пиридинов. Так, реакция аза-Дильса-Альдера между арином, генерированным из 3,4-дифторантраниловой кислоты, и 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазидами **3.53a-с** с хорошими выходами приводит к дифтор-10-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)пиrido[1,2-*a*]индолам **3.54a-с**, а не к ожидаемым изохинолинам **3.55a-с** (схема 3.24).



1.3.4. Методики получения соединений

Общая методика получения продуктов циклоприсоединения арина.

Соответствующий триазин **3.4** или **3.6** [177, 207] (0.5 ммоль), галогенарен **3.3** (0.5 ммоль) и *трет*-бутилат калия (85 мг, 0.75 ммоль) суспендируют в сухом толуоле (50 мл) и перемешивают полученную смесь в течение 24 ч при 140 °С. Реакционную массу промывают водой (2 x 50 мл), толуол отгоняют при пониженном давлении. Остаток подвергают очистке колоночной хроматографией (хлористый метилен).

1-(2-Пиридил)-3-фенилизохинолин (3.1). Выход 0.11 г (80%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 107–109 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.41–7.45 (3H, м, H Ph), 7.51–7.53 (2H, м, H Isoquin.), 7.57–7.59 (1H, м, H Isoquin.), 7.68–7.70 (1H, м, H Isoquin.), 7.93–7.95 (2H, м, H Ph), 8.15 (1H, с, H-4), 8.21–8.23 (2H, м, H Py), 8.75 (1H, д. д., $^3J = 8.4$, $^4J = 1.8$, H-3 Py), 8.81 (1H, д. д., $^3J = 4.8$, $^4J = 1.8$, H-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 117.0, 123.2, 125.6, 127.0, 127.4, 127.5, 128.0, 128.5, 128.6, 128.8, 130.1, 137.0, 138.2, 139.5, 148.3, 149.8, 157.0, 158.8. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 283.12 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 84.81; H 4.80; N 9.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 85.08; H 5.00; N 9.92.

1-(2-Пиридил)-4-фенилбензо[*h*]изохинолин (3.2). Выход 0.13 г (76%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 202–204 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.29–7.33 (2H, м, H-5 Py, H Ar), 7.49–7.64 (6H, м, H Ph, H Ar), 7.45–7.86 (6H, м, H Ph, H Ar), 8.22–8.24 (2H, м,

H-3,6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 120.4, 122.9, 124.5, 126.9, 128.1, 128.4, 128.9, 129.6, 130.1, 131.2, 131.7, 133.2, 133.9, 136.8, 137.7, 142.9, 144.2, 149.2, 149.9, 151.6, 153.7, 160.7. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 333.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 86.55, Н 4.76, N 8.21. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 86.72, Н 4.85, N 8.43.

1-(Пиридин-2-ил)-2-азатрифенилен (3.7). Выход 0.17 г (0.5 ммоль, 39 %). $T_{\text{пл.}} > 250$ °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.62-7.74 (4H, м), 7.92 (1H, д. д. д., 3J 7.5, 7.5, 4J 1.8, H-4'), 8.60 (1H, м, H-3'), 8.63-8.77 (4H, м), 9.51 (1H, м, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 122.4, 122.9, 123.1, 123.3, 123.7, 126.1, 126.6, 127.2, 127.3, 127.8, 128.3, 130.1, 130.8, 131.1, 131.8, 136.4, 138.9, 144.9, 148.5, 150.3, 151.9, 158.9. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 306 $[\text{M}]^+$ (100). Найдено, %: С 86.39, Н 4.74, N 9.01. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 86.25, Н 4.61, N 9.14.

Общая методика получения тетрагидроизохинолинов

Смесь соответствующего триазина **3.9** [177, 207, 208] (2 ммоль) и 1-морфолиноциклогексена (1.68 мл, 10 ммоль) перемешивают без растворителя при 200 °С в течение 2 ч в атмосфере аргона, после чего добавляют дополнительную порцию енамина (0.84 мл, 5 ммоль). Полученную смесь продолжают перемешивать при 200 °С без растворителя в течение 2 ч, после чего охлаждают до комнатной температуры. К итоговой смеси добавляют ацетонитрил (20 мл) и выдерживают ее при -18 °С в течение 15 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетонитрилом, сушат. Аналитический образец получают перекристаллизацией из ацетонитрила. В случае соединения **3.10d** продукт выделяют колоночной хроматографией (хлороформ, $R_f = 0.2$).

2-(2-Пиридил)-5-толилциклогексено[с]пиридин (3.10a). Выход 40 %. $T_{\text{пл.}}$ 104-106 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): (CDCl_3): 1.74 (4H, м, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.42 (3H, с, Me), 2.68 (2H, м, $\text{CH}_2\text{C3}$), 2.93 (2H, м, $\text{CH}_2\text{C4}$), 7.20-7.33 (5H, м, C-H_{аром}, H-5'), 7.70 (1H, дд, 1H, 3J 7.8, 4J 0.8, H-3'), 7.82 (1H, ддд, 3J 7.8, 7.8, 4J 2.0, H-4'), 8.31 (1H, с, H-6), 8.67 (1H, дд, $^3J = 4.8$, $^4J = 2.0$, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 21.2, 22.2, 22.6, 27.1, 28.2, 122.5, 124.3, 129.1, 129.3, 131.4, 135.2, 136.6, 137.0, 137.3, 145.1, 146.3, 148.6, 155.6, 159.4. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 301.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 83.72, Н 6.49, N 9.21. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Рассчитано, %: С 83.96, Н 6.71, N 9.33.

2-(2-Пиридил)-5-(4-Хлорфенил)циклогексено[с]пиридин (3.10b). Выход 44%. $T_{\text{пл.}}$ 132-134 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): (CDCl_3): 1.75 (4H, м, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.64 (2H, м, $\text{CH}_2\text{C3}$), 2.93 (2H, м, $\text{CH}_2\text{C4}$), 7.27 (2H, м, C-H_{аром}), 7.31 (1H, ддд, 3J 4.8, 7.7, 4J 1.0, H-5'), 7.43 (2H, м, C-H_{аром}), 7.70 (1H, дд, 3J 7.7, 4J 1.0, H-3'), 7.83 (1H, ддд, 3J 7.7, 7.7, 4J 2.0, H-4'), 8.28 (1H, с, H-6), 8.69 (1H, дд, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, H-6'). Масс-спектр, m/z (I_{rel} ,

%) : 321.11 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 74.59, Н 5.22, N 8.51. $C_{20}H_{17}N_2Cl$. Вычислено, %: С 74.88, Н 5.34, N 8.73.

5-(4-Бромфенил)-2-(2-пиридил)циклогексено[с]пиридин (3.10с). Выход 38%. Т. пл. 145-147 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц) ($CDCl_3$): 1.75 (4H, м, $ArCH_2CH_2CH_2$), 2.64 (2H, м, CH_2C3), 2.94 (2H, м, CH_2C4), 7.21 (2H, м, C- H_{arom}), 7.31 (1H, ддд, 3J 4.8, 7.7, 4J 1.0, H-5'), 7.59 (2H, м, C- H_{arom}), 7.70 (1H, дд, 3J 7.7, 4J 1.0, H-3'), 7.83 (1H, ддд, 3J 7.7, 7.7, 4J 2.0, H-4'), 8.28 (1H, с, H-6), 8.69 (1H, дд, 3J = 4.8, 4J = 2.0, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. ($CDCl_3$): 22.1, 22.5, 27.1, 28.1, 121.9, 122.6, 124.3, 131.0, 131.6, 131.7, 136.0, 136.6, 137.1, 145.0, 145.9, 148.6, 156.1, 159.2. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 367.06 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 65.48, Н 4.60, N 7.43. $C_{20}H_{17}N_2Br$. Рассчитано, %: С 65.76, Н 4.69, N 7.67. CCDC 913339 содержит кристаллографические данные данного соединения.

2-(2-Пиридил)-6-фенилциклогексено[с]пиридин (3.10d). Выход 37%. Желтое масло. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц) ($CDCl_3$): 1.72-1.92 (4H, м, $ArCH_2CH_2CH_2$), 2.87-2.97 (4H, м, $ArCH_2CH_2$), 7.30 (1H, ддд, 3J 4.8, 7.7, 4J 1.0, H-5'), 7.37 (1H, м, Ph), 7.44 (2H, м, Ph), 7.48 (1H, с, H-5), 7.84 (2H, м, Ph), 8.02 (2H, м, H-3',4'), 8.67 (1H, дд, 3J = 4.8, 4J = 2.0, H-6'). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 287.16 $[M+H]^+$ (100).

2-(2-Пиридил)-5,6-дифенилциклогексено[с]пиридин (3.10e). Выход 54%. Т. пл. 201-203 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц) ($CDCl_3$): 1.74 (4H, м, $ArCH_2CH_2CH_2$), 2.53 (2H, м, $ArCH_2C3$), 2.98 (2H, м, CH_2C4), 7.07-7.18 (5H, м), 7.23-7.37 (6H, м), 7.82 (2H, м), 8.68 (1H, дд, 3J = 4.8, 4J = 1.8, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. ($CDCl_3$): 22.4, 22.5, 27.2, 28.9, 122.5, 124.6, 126.9, 127.4, 128.2, 129.9, 130.3, 130.4, 135.4, 136.7, 138.6, 140.9, 146.4, 148.3, 153.7, 155.4, 159.6. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 363.19 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 85.92, Н 5.94, N 7.65. $C_{26}H_{22}N_2$. Рассчитано, %: С 86.15, Н 6.12, N 7.73. CCDC 913340 содержит кристаллографические данные этого соединения.

Общая процедура получения изохинолинов.

Смесь соответствующего тетрагидроизохинолина **3.10** (0.5 ммоль), DDQ (114 мг, 0.5 ммоль) и *o*-ксилола (40 мл) кипятят в течение 3 ч, после чего добавляют дополнительную порцию DDQ (114 мг, 0.5 ммоль). Итоговую смесь кипятят в течение 3 ч, после чего вновь добавляют DDQ (114 мг, 0.5 ммоль). Полученную смесь кипятят в течение 4 ч. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией (нейтральная окись алюминия, хлороформ в качестве элюента).

1-(2-Пиридил)-4-толилизохинолин (3.8a). Выход 63%. Т. пл. 110-112 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц) ($CDCl_3$): 2.48 (3H, с, Me), 7.36 (2H, с, C- H_{arom}), 7.39-7.48 (3H, м, C-

H_{arom}, H-5'), 7.56-7.69 (2H, м, isoquin.), 7.93 (1H, ддд, 3J 7.8, 7.8, 4J 1.8, H-4'), 7.96-8.05 (2H, м, isoquin.), 8.58 (1H, с, H-3), 8.64 (1H, дд, 3J 7.8, 4J 1.6, H-3'), 8.82 (1H, дд, 3J 4.8, 4J 1.6, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 21.3, 123.8, 125.5, 125.7, 126.4, 128.0, 128.4, 129.2, 129.5, 130.1, 131.1, 133.5, 134.7, 136.2, 137.3, 138.3, 139.8, 145.0, 155.8. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 297.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 84.79, Н 5.21, N 9.22. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 85.11, Н 5.44, N 9.45.

1-(2-Пиридил)-4-(4-хлорфенил)изохинолин (3.8b). Выход 67%. Т. пл. 141-143 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.44 (1H, ддд, 3J 4.8, 8.4, 4J 1.6, H-5'), 7.47-7.57 (4H, м, C-H_{arom}), 7.62 (1H, м, isoquin.), 7.69 (1H, м, isoquin.), 7.88-7.97 (2H, м, isoquin., H-4'), 8.02 (1H, м, isoquin.), 8.55 (1H, с, H-3), 8.65 (1H, дд, 3J 8.4, 4J 1.6, H-3'), 8.82 (1H, дд, 3J 4.8, 4J 1.6, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 123.5, 125.0, 125.4, 126.5, 127.8, 128.2, 129.0, 130.6, 131.6, 132.8, 134.4, 135.5, 135.7, 137.2, 141.7, 148.9, 157.5, 158.3. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 317.08 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 75.68, Н 3.99, N 8.71. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено, %: С 75.83, Н 4.14, N 8.84.

4-(4-Бромфенил)-1-(2-пиридил)изохинолин (3.8c). Выход 59%. Т. пл. 152-154 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.36 (3H, м, H-5', C-H_{arom}), 7.51-7.65 (4H, м, C-H_{arom}, H-5'), 7.56-7.69 (4H, м, C-H_{atom}, isoquin.), 7.80-7.89 (2H, м, H-4', isoquin.), 7.95 (1H, м, isoquin.), 8.48 (1H, с, H-3), 8.58 (1H, дд, 3J 7.8, 4J 1.6, H-3'), 8.74 (1H, дд, 3J 4.8, 4J 1.6, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 122.4, 123.3, 124.8, 125.3, 126.4, 127.6, 128.1, 130.1, 130.4, 131.9, 132.6, 135.3, 136.1, 137.0, 141.7, 148.8, 157.5, 158.3. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 363.04 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 66.34, Н 3.44, N 7.56. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Br}$. Вычислено, %: С 66.50, Н 3.63, N 7.75.

1-(2-Пиридил)-3-фенилизохинолин (3.8d). Выход 51%. Т. пл. 107-109 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.43 (3H, м, Ph), 7.52 (2H, м, isoquin.), 7.58 (1H, м, isoquin.), 7.69 (1H, м, isoquin.), 7.94 (2H, м, Ph), 8.15 (1H, с, H-4), 8.22 (2H, м, py), 8.75 (1H, д, 3J = 8.4, py), 8.81 (1H, д, 3J = 4.8, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 117.0, 123.2, 125.6, 127.0, 127.4, 127.5, 128.0, 128.5, 128.6, 128.8, 130.1, 137.0, 138.2, 139.5, 148.3, 149.8, 157.0, 158.8. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 283.12 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 84.81, Н 4.80, N 9.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 85.08, Н 5.00, N 9.92.

1-(2-Пиридил)-3,4-дифенилизохинолин (3.8e). Выход 68%. Т. пл. 182-184 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.07-7.24 (3H, м), 7.26-7.34 (2H, м), 7.35-7.51 (6H, м), 7.59 (2H, м), 7.71 (1H, м), 7.91 (1H, ддд, 3J 7.8, 7.8, 4J 1.8, H-4'), 8.16 (1H, д, 3J 7.8), 8.72 (1H, м), 8.81 (1H, дд, 3J 4.8, 4J 1.6, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 123.20, 125.44, 125.57, 125.96, 127.08, 127.39, 127.49, 127.61, 127.73, 128.34, 130.05, 130.45, 131.13, 131.34, 137.02, 137.34, 137.54, 140.85, 148.47, 149.43, 156.65, 158.72. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %):

359.15 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 86.92, Н 4.88, N 7.51. $C_{26}H_{18}N_2$. Вычислено, %: С 87.12, Н 5.06, N 7.82.

5-(Пирен-1-ил)-3-(2-пиридил)-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин (3.17). 1-

Бромпирен **3.13** (615 мг, 2.19 ммоль) растворяют в сухом ТГФ (20 мл), раствор помещают в колбу Шленка в атмосферу аргона, охлаждают до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Раствор *sec*-BuLi в гексане (1.3 М, 1.85 мл) был добавлен и смесь перемешивалась при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин. Затем был добавлен раствор 1,2,4-триазина **3.14** (0.41 г, 1.75 ммоль) в сухом толуоле (20 мл). Итоговая смесь перемешивалась в течение ночи при комнатной температуре. Реакционная масса была промыта водой, а затем высушена с безводным сульфатом натрия. Растворители были упарены при пониженном давлении. Продукт был выделен из остатка с помощью колоночной хроматографии (элюент: гексан, затем этилацетат). Продукт был использован на следующей стадии без дополнительной очистки. Выход 730 мг (1.68 ммоль, 96%). Т. пл. $117\text{--}119\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.00 (с, 1H, H(C-sp³)), 7.26-7.33 (м, 4H, Ph, H-5 (py)), 7.62 (ддд, 1H, 3J 7.8, 7.8, 4J 1.6, H-4 (py)), 7.75 (м, 2H, Ph), 7.86 (д, 3J 8.0, pyrene), 7.96-8.05 (м, 4H, pyrene), 8.09 (дд, 1H, 3J 7.8, 4J 1.6, H-3 (py)), 8.17 (д, 3J 7.6, pyrene), 8.25 (д, 3J 7.6, pyrene), 8.31 (д, 1H, 3J 9.6, H-3 (pyrene)), 8.50 (дд, 1H, 3J 4.8, 4J 1.6, H-6 (py)), 9.15 (д, 1H, 3J 9.6, H-2 (pyrene)), 10.28 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 54.9 (C-sp³), 121.4, 124.5, 124.9, 125.0, 125.1, 125.2, 125.3, 125.4, 125.7, 126.0, 126.6, 127.4, 127.5, 128.0, 128.5, 129.1, 129.5, 130.9, 131.2, 131.3, 132.3, 135.0, 136.8, 143.4, 148.0, 149.4, 149.5. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 437.18 ($M+H$)⁺.

5-(Пирен-1-ил)-3-(2-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин (3.15). Аддукт **3.17** (435 мг, 1 ммоль) был растворен в дихлорметане (25 мл). К раствору был добавлен DDQ (250 мг, 1.1 ммоль) и итоговая смесь перемешивалась в течение 30 мин. Растворитель был упарен при пониженном давлении, остаток был очищен колоночной хроматографией (нейтральная окись алюминия, элюент - этилацетат). Аналитически чистый образец был получен перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 390 мг (0.91 ммоль, 91%). Т. пл. $196\text{--}198\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.10 (м, 2H, Ph), 7.18 (м, 1H, Ph), 7.50 (м, 3H, Ph, H-5 (py)), 7.92-8.11 (м, 6H, H-4 (py), pyrene), 8.12-8.20 (м, 3H, pyrene), 8.24 (дд, 1H, 3J 7.8, 4J 1.6, H-3 (py)), 8.78 (д, 1H, 3J 8.0, H-2 (pyrene)), 8.91 (дд, 1H, 3J 4.8, 4J 1.6, H-6 (py)). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 123.7, 124.3, 124.4, 124.7, 124.8, 125.6, 125.9, 126.0, 126.4, 127.3, 127.9, 128.4, 128.6, 128.9, 128.9, 129.3, 129.7, 130.3, 130.7, 131.2, 132.5, 134.8, 137.3, 150.3, 152.7, 157.8, 158.2, 160.7. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 435.16 ($M+H$)⁺. Найдено, %: С 82.77, Н 3.97, N 12.67. $C_{30}H_{18}N_4$. Вычислено, %: С 82.93, Н 4.18, N 12.89.

6-(Пирен-1-ил)-5-фенил-2,2'-бипиридин (3.11a). Триазин **3.15** (350 мг, 0.8 ммоль) был суспендирован в *o*-ксилоле (25 мл). 2,5-Норборнадиен (0.4 мл, 4 ммоль) был добавлен и итоговая смесь кипятилась в течение 18 ч с добавлением 2,5-норборнадиена (0.4 мл, 4 ммоль) каждые 6 ч. Растворитель упарили при пониженном давлении, остаток был очищен колоночной хроматографией (силикагель, элюент – этилацетат). Аналитически чистый образец был получен перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 270 мг (0.63 ммоль, 79%). Т. пл. 214-216 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 7.02 (м, 3H, Ph), 7.09-7.14 (м, 2H, Ph), 7.31 (м, 1H, H-5 (py)), 7.75 (ддд, 1H, 3J 7.8, 7.8, 4J 1.6, H-4 (py)), 7.82 (д, 1H, 3J 8.0, H-3 (pyrene)), 7.96-8.10 (м, 6H, H-3 (py, центр.), pyrene), 8.12-8.17 (м, 2H, pyrene), 8.19 (д, 3J 7.8, H-4 (py, центр.)), 8.49 (дд, 1H, 3J 7.8, 4J 1.6, H-3 (py)), 8.62 (д, 1H, 3J 8.0, H-2 (pyrene)), 8.74 (дд, 1H, 3J 4.8, 4J 1.6, H-6 (py)). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 119.7, 121.7, 123.8, 124.4, 124.8, 125.0, 125.2, 125.5, 125.9, 127.1, 127.4, 127.5, 127.6, 128.1, 128.5, 129.3, 129.4, 131.0, 131.1, 131.3, 135.8, 136.9, 138.1, 139.2, 139.3, 139.4, 149.2, 154.6, 156.1, 156.8. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 433.17 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 88.58, H 4.41, N 6.27. $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 88.86, H 4.66, N 6.48.

3-(Пирен-1-ил)-1-(2-пиридил)-4-фенил--6,7-дигидро-5H-циклопентено[с]пиридин (3.11b). Триазин **3.15** (300 мг, 0.69 ммоль) был суспендирован в *o*-ксилоле (20 мл). 1-Морфолиноциклопентен (0.22 мл, 1.38 ммоль) был добавлен и итоговая смесь кипятилась в течение 5 ч. Затем была добавлена дополнительная порция 1-морфолиноциклопентена (0.11 мл, 0.69 ммоль) и итоговая смесь кипятилась в течение 5 ч. Растворитель был удален при пониженном давлении. Продукт был очищен перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 240 мг (0.52 ммоль, 75%). Т. пл. 205-207 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) (CDCl_3): 2.19 (м, 2H, 6- CH_2), 2.97 (т, 2H, 3J 7.6, 7- CH_2), 3.64 (т, 2H, 3J 7.6, 5- CH_2), 6.97-7.03 (м, 3H, Ph), 7.04-7.10 (м, 2H, Ph), 7.24 (м, 1H, H-5 (py)), 7.69-7.77 (м, 2H, H-4 (py)), H-3 (pyrene)), 7.95-8.05 (м, 5H, pyrene), 8.12-8.18 (м, 3H, pyrene), 8.31 (дд, 1H, 3J 7.8, 4J 1.6, H-3 (py)), 8.72 (дд, 1H, 3J 4.8, 4J 1.6, H-6 (py)). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (CDCl_3): 25.5, 33.1, 33.8, 122.7, 123.5, 124.1, 124.8, 124.9, 125.0, 125.8, 126.7, 126.8, 127.2, 127.3, 127.5, 127.8, 128.5, 129.5, 129.7, 130.6, 131.0, 131.3, 134.7, 136.2, 136.5, 138.1, 138.3, 146.3, 148.5, 150.3, 155.0, 155.6, 158.5. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 473.20 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 88.78, H 4.95, N 5.69. $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 88.95, H 5.12, N 5.93.

3-(Пиридин-2-ил)фенантро[9,10-*e*]-1,2,4-триазин (триазатрифенилен) (3.18): 1 г (4.81 ммоль) фенантренхинона растворяют в этаноле (100 мл), добавляют 0.65 г (4.81 ммоль) гидразона амида пиридин-2-карбоновой кислоты и кипятят полученную смесь в течение 10 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом, сушат. Выход 0.83 г (2.69 ммоль, 56 %). Т. пл. = 202-204 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.54 (1H, м, H-5'), 7.73-7.93 (4H, м, фенантр.), 8.01 (1H, д. д. д., $^3J = 7.5$, $^4J = 1.8$, H-4'), 8.59 (2H, м, фенантр.), 8.89 (1H, д. д., $^3J = 7.5$, $^4J = 1.2$, H-3'), 9.01 (1H, д. д., $^3J = 4.9$, $^4J = 1.8$, H-6'), 9.47 (1H, д. д., $^3J = 8.0$, $^4J = 1.2$, H-8), 9.53 (1H, д. д., $^3J = 8.0$, $^4J = 1.2$, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 122.9, 124.29, 125.1, 125.2, 127.0, 127.4, 127.7, 128.0, 128.5, 130.9, 131.2, 132.4, 133.7, 137.1, 143.1, 145.4, 150.5, 153.7, 160.5. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 309.11 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 77.83; Н 3.79; N 18.02. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 77.91; Н 3.92; N 18.17.

Общая методика получения моноазатрифениленов.

Смесь 0.4 г (1.3 ммоль) триазатрифенилена **3.18** и 6.49 ммоль соответствующего 1-морфолиноциклоалкена перемешивают в атмосфере аргона при 200 °С в течение 2 ч, после чего добавляют дополнительную порцию (3.25 ммоль) 1-морфолиноциклоалкена и перемешивают итоговую смесь при 200 °С в течение дополнительного часа. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, добавляют ацетонитрил (30 мл), выдерживают полученную смесь в течение 3 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетонитрилом, сушат.

10-(Пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11Н-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (3.18): Выход 0.35 г (1.01 ммоль, 78 %). Т. пл. = 181-183 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.25 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.63 (2H, т, $^3J = 7.2$, $\text{CH}_2\text{C}-11$), 3.73 (2H, т, $^3J = 7.2$, $\text{CH}_2\text{C}-12$), 7.33 (1H, м, H-5'), 7.62-7.74 (4H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.92 (1H, д. д. д., $^3J = 7.5$, $^4J = 1.8$, H-4'), 8.60 (1H, м, H-3'), 8.63-8.77 (4H, м, H-6'+ $\text{CH}_{\text{аром}}$), 9.51 (1H, м, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 26.1, 33.2, 37.4, 122.4, 122.9, 123.1, 123.3, 123.7, 126.1, 126.6, 127.2, 127.3, 127.7, 128.3, 130.1, 130.8, 131.1, 131.8, 136.4, 138.9, 144.9, 148.5, 150.3, 151.9, 158.9. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 347.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 86.52; Н 5.11; N 7.88. $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 86.68; Н 5.24; N 8.09.

10-(Пиридин-2-ил)-12,13-дигидро-11Н-дибензо[*f,h*]циклогекса[*c*]хинолин (3.19): Выход 0.32 г (0.88 ммоль, 68 %). Т. пл. = 174-176 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.73 (2H, м, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.94 (2H, м, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.23 (2H, т, $^3J = 7.1$, $\text{CH}_2\text{C}-11$), 3.53 (2H, т, $^3J = 7.1$, $\text{CH}_2\text{C}-12$), 7.36 (1H, м, H-5'), 7.56-7.72 (4H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.92 (1H, д. д., $^3J = 7.5$, $^4J = 1.8$, H-4'), 8.08 (1H, м, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.50-8.58 (2H, м, H-3'+ $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.68 (1H,

м, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.72 (1H, д. д., $^3J = 4.9$, $^4J = 1.8$, H-6'), 9.30 (1H, м, H-8). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 361.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 86.48; Н 5.45; N 7.46. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 86.64; Н 5.59; N 7.17.

2,7-Дийод-9,10-фенантренхинон (3.21с). Серная кислота (98%, 90 мл) была охлаждена до 0 °С, *N*-йодсукцинимид (6.48 г, 28.82 ммоль) был добавлен и итоговая смесь перемешивалась при 0 °С в течение 25 мин. 9,10-Фенантренхинон (1.5 г, 7.2 ммоль) был добавлен и итоговая смесь перемешивалась в течение 24 ч при комнатной температуре. К реакционной массе была добавлена вода со льдом (200 мл). Образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт водой и высушен. Продукт был использован на следующей стадии без дополнительной очистки. Выход 2.94 г (6.39 ммоль, 89%). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 8.03-8.06 (м, 4H, H-3,4,5,6), 8.26 (д, 2H, $^4J = 1.2$, H-1,8). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 460.85 $(\text{M}+\text{H})^+$.

2-Йод-9,10-фенантренхинон (3.21d). Смесь KMnO_4 (1.45 г, 9.18 ммоль), AcOH (18 мл), As_2O (10.5 мл) и йода (2.33 г, 9.18 ммоль) была охлаждена до 5 °С. Серная кислота (98%, 12 мл) была медленно добавлена по каплям при перемешивании и температуре смеси не выше 10 °С. 9,10-Фенантренхинон (0.33 г, 3.99 ммоль) был добавлен и итоговая смесь перемешивалась при 35 °С в течение 1 ч. Далее реакционная масса была добавлена к ледяной воде (100 мл), содержащей предварительно растворенные Na_2SO_3 и K_2CO_3 . Образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт водой и высушен. Выход 0.73 г (2.18 ммоль, 55%). Т. пл. 222-224 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.53 (м, 1H), 7.76 (м, 1H), 8.00-8.09 (м, 3H), 8.22 (д, 1H, $^3J = 8.0$, H-4), 8.28 (д, 1H, $^4J = 1.6$, H-1). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 334.97 $(\text{M}+\text{H})^+$.

Общая методика получения триазатрифениленов 3.22 и 3.23.

Соответствующи фенантренхинон **3.21** (5 ммоль) суспендируют в этаноле (500 мл). Пиридил-амидразон (0.68 г, 5 ммоль) был добавлен и итоговая смесь кипятилась в течение 10 ч. Осадок был отфильтрован, промыт этанолом и высушен.

6,11-Дибром-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-*e*]-1,2,4-триазин (3.22a). Выход 1.4 г (3 ммоль, 60%). Т. пл. 279-281 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.65 (м, 1H, H-5 (py)), 8.10 (м, 3H, H-7,10, H-4 (py)), 8.80 (м, 3H, H-8,9, H-3 (py)), 8.94 (дд, 1H, $^3J = 4.9$, $^4J = 1.8$, H-6 (py)), 9.45 (д, 1H, $^4J = 1.8$, H-5), 9.51 (д, 1H, $^4J = 1.8$, H-12). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 466.93 $(\text{M}+\text{H})^+$. Найдено, %: С 51.22, Н 2.01, N 11.73. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Br}_2$. Вычислено, %: С 51.53, Н 2.16, N 12.02.

6,11-Дийод-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-*e*]-1,2,4-триазин (3.22b). Выход 1.26 г (2.25 ммоль, 45%). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.68 (м, 1H, H-5 (py)), 8.14 (ддд, 1H, 3J 7.5, 7.5, 4J 1.8, H-4 (py)), 8.25 (дд, 1H, 3J 8.8, 4J 1.7, H-7), 8.30 (дд, 1H, 3J 8.8, 4J 1.7, H-10), 8.64 (м, 2H, H-8,9), 8.79 (дд, 1H, 3J 7.5, 4J 1.2, H-3 (py)), 8.95 (дд, 1H, 3J 4.9, 4J 1.8, H-6 (py)), 9.59 (д, 1H, 4J 1.8, H-5), 9.67 (м, 1H, 4J 1.8, H-12). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 560.91 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 42.79, H 1.65, N 9.71. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{I}_2$. Вычислено, %: C 42.89, H 1.80, N 10.00.

7,10-Дибром-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-*e*]-1,2,4-триазин (3.22c). Выход 1.49 г (3.2 ммоль, 64%). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.68 (м, 1H, H-5 (py)), 8.08-8.15 (м, 3H, H-6,11, H-4 (py)), 8.79 (дд, 1H, 3J 7.5, 4J 1.2, H-3 (py)), 8.93 (дд, 1H, 3J 4.9, 4J 1.8, H-6 (py)), 9.23 (д, 1H, 4J 1.4, H-8), 9.24 (д, 1H, 4J 1.4, H-9), 9.27 (д, 1H, 3J 8.8, H-5), 9.31 (д, 1H, 3J 8.6, H-12). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 466.93 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 51.19, H 1.98, N 11.81. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Br}_2$. Вычислено, %: C 51.53, H 2.16, N 12.02.

Смесь 6-йод-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-*e*]-1,2,4-триазина (3.23a) и 11-йод-3-(2-пиридил)фенантро[9,10-*e*]-1,2,4-триазина (3.23b). Выход 1.19 г (2.75 ммоль, 55%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.63 (м, 1H, H-5 (py)), 7.85-8.02 (м, 2H), 8.09 (м, 1H, H-4 (py)), 8.21 и 8.26 (оба дд, 0.5H, 3J 8.4, 4J 1.6, H-7 (3.23a), 10 (3.23b)), 8.59 и 8.62 (оба д, 0.5 H, 3J 8.4, H-8 (3.23a), 9 (3.23b)), 8.76-8.82 (м, 2H), 8.90 и 8.93 (оба дд, 0.5H, 3J 4.9, 4J 1.8, H-6 (py)), 9.39-9.46 (м, 1H, H-12 (3.23a), 5 (3.23b)), 9.65 и 9.73 (оба д, 0.5H, 4J 1.6, H-5 (3.23a), 12 (3.23b)). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 435.01 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 55.04, H 2.29, N 12.56. $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{I}$. Вычислено, %: C 55.32, H 2.55, N 12.90.

Общая методика получения моноазатрифениленов 3.24a,b.

Смесь соответствующего триазатрифениена **3.22** (2.5 ммоль) и 1-морфолиноциклопентена (2 мл, 12.5 ммоль) перемешивали в атмосфере аргона при 200 °С в течение 2 h. После этого дополнительная порция 1-морфолиноциклопентена (1 мл, 6.25 ммоль) была добавлена и смесь перемешивалась в течение 1 ч при тех же условиях. Реакционная масса была охлаждена до комнатной температуры. Ацетонитрил (30 мл) был добавлен, полученная смесь кипятилась в течение 15 мин, а затем хранилась при комнатной температуре в течение 3 ч. Образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт ацетонитрилом и высушен. Аналитически чистый образец был получен перекристаллизацией из ацетонитрила.

2,7-Дибром-10-(2-пиридил)-12,13-дигидро-11H-дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (3.24a). Выход 1.0 г (2 ммоль, 80%). Т. пл. 242-244

°C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.24 (м, 2H, CH_2 -12), 3.61 (м, 4H, CH_2 -11,13), 7.36 (м, 1H, H-5 (py)), 7.73 (м, 2H, H-3,6), 7.94 (ддд, 1H, 3J 7.5, 7.5, 4J 1.8, H-4 (py)), 8.28 (д, 1H, 3J 8.8 Гц, H-4), 8.38 (д, 1H, 3J 8.8, H-5), 8.59 (дд, 1H, 3J 7.5, 4J 1.2, H-3 (py)), 8.68 (д, 1H, 4J 1.8, H-1), 8.75 (дд, 1H, 3J 4.9, 4J 1.8, H-6 (py)), 9.49 (д, 1H, 4J 1.8, H-8). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 504.97 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 59.44, H 2.97, N 5.50. $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_2$. Вычислено, %: C 59.55, H 3.20, N 5.56.

3,6-Дибром-10-(2-пиридил)-12,13-дигидро-11H-

дибензо[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (3.24b). Выход 1.03 г (2.05 ммоль, 82%). Т. пл. 202-204 °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.25 (м, 2H, CH_2 -12), 3.62 (м, 4H, CH_2 -11,13), 7.36 (м, 1H, H-5 (py)), 7.74 (дд, 1H, 3J 8.8, 4J 1.6, H-2), 7.79 (дд, 1H, 3J 8.8, 4J 1.6, H-7), 7.92 (ддд, 1H, 3J 7.5, 7.5, 4J 1.8, H-4 (py)), 8.45 (дд, 1H, 3J 7.5, 4J 1.2, H-3 (py)), 8.56-8.62 (м, 2H, H-1,4), 8.66 (д, 1H, 4J 1.6, H-5), 8.75 (дд, 1H, 3J 4.9, 4J 1.8, H-6 (py)), 9.30 (д, 3J 8.8, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 25.7, 33.3, 37.2, 121.8, 122.1, 123.1 (2C), 123.6, 125.0, 126.0, 127.9, 128.9, 129.0, 130.0, 130.5, 130.7, 130.8, 131.1, 136.4, 139.5, 143.8, 148.6, 150.4, 151.7, 158.4. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 504.97 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 59.51, H 3.01, N 5.43. $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_2$. Вычислено, %: C 59.55, H 3.20, N 5.56.

6,11-Дийод-2-(2-пиридил)фенантро[9,10-*b*]пиридин (3.24c). Триазатрифенилен **3.22c** (0.5 г, 0.89 ммоль) был суспендирован в 1,2-дихлорбензоле (40 мл). 2,5-Норборнадиен (0.27 мл, 2.67 ммоль) был добавлен и итоговую смесь кипятили в течение 35 ч с добавлением 2,5-норборнадиена (по 0.27 мл, 2.67 ммоль) каждые 8 ч. Растворитель упарили при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией (элюент: смесь CH_2Cl_2 и этилацетата (10:1), $R_f = 0.2$). Выход 200 мг (0.36 ммоль, 40%). Т. пл. > 250 °C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.53 (м, 1H, H-5 (py)), 8.07 (м, 3H), 8.58 (м, 2H), 8.77 (м, 3H), 9.15 (дд, 1H, 3J 4.9, 4J 1.8, H-6 (py)), 9.31 (д, 1H, 3J 8.8, H-4), 9.70 (д, 1H, 4J 1.8, H-12). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 558.92 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 47.01, H 1.93, N 4.87. $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{I}_2$. Вычислено, %: C 47.34, H 2.17, N 5.02.

Общая методика цианирования

Соответствующий *N*-оксид **3.25** (7 ммоль) был растворен в 1,2-дихлорэтане (50 мл). Me_3SiCN (0.96 мл, 7.7 ммоль) и диметилкарбамоли хлорид (0.65 мл, 7 ммоль) были добавлены и итоговую смесь перемешивали при 60 °C в течение 15 ч. Реакционная масса была промыта раствором Na_2CO_3 и затем водой. Продукт был экстрагирован дихлорметаном (3 x 50 мл). Экстракт был высушен безводным сульфатом натрия. Остаток был обработан Et_2O , образовавшийся осадок был отфильтрован и высушен.

2-Цианохинолин (3.26a). Выход 980 мг (6.37 ммоль, 91%). Т. пл. 91-93 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.69-7.74 (м, 2H), 7.83-7.93 (м, 2H), 8.19 (д, 1H, 3J 8.5), 8.32 (д, 1H, 3J 8.5). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 156 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$.

2-Цианобензо[*h*]хинолин (3.26b). Выход 1.21 г (5.95 ммоль, 85%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.72 (д, 1H, 3J 8.4), 7.80 (м, 2H), 7.85 (д, 1H, 3J 8.4), 7.92-7.97 (м, 2H), 8.29 (д, 1H, 3J 7.9), 9.30 (м, 1H). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 209 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

Бензо[*h*]цианохинолин-2-карбоксиамидразон (3.27b). 2-Цианобензо[*h*]хинолин **3.26b** (500 мг, 2.45 ммоль) был растворен в смеси EtOH и ТГФ (1:1, 100 мл). Гидразин гидрат (1.19 мл, 24.5 ммоль) был добавлен и итоговая смесь хранилась при 20 °С в течение 1 недели. Растворители были упарены при пониженном давлении. Остаток был обработан Et_2O , осадок был отфильтрован. Продукт был использован на следующей стадии без дополнительной очистки. Выход 520 мг (2.21 ммоль, 90%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.54 (уш. с., 2H, NH_2), 7.68-7.78 (м, 3H), 7.83 (д, 1H, 3J 8.8), 7.93 (м, 1H), 8.18 (д, 1H, 3J 8.4, H-5), 8.27 (д, 1H, 3J 8.4, H-6), 9.30 (м, 1H, H-4). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 237.12 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

Общая методика получения триазатрифениленов 3.28

9,10-Фенантренхинон (250 мг, 1.2 ммоль) был растворен в этаноле (50 мл). Раствор соответствующего амидразона **3.27** (1.44 ммоль) в этаноле (30 мл) был добавлен и итоговую смесь кипятили при перемешивании в течение 12 ч. Реакционная масса была охлаждена до комнатной температуры. Образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт этанолом и высушен.

3-(Хинолин-2-ил)фенантро[9,10-*e*]-1,2,4-триазин (3.28a). Выход 250 мг (0.7 ммоль, 58%). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.67 (м, 1H), 7.81-7.99 (м, 6H), 8.48 (м, 2H), 8.66 (м, 2H), 8.99 (д, 3J 8.8, H-4 (quinoline)), 9.60 (м, 2H, H-1,9 (azatriphenylene)). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 121.1, 123.1, 125.4, 127.1, 127.2, 127.6, 127.9, 128.2, 128.7, 128.8, 129.1, 130.0, 130.6, 131.0, 131.1, 131.5, 132.5, 132.6, 134.0, 137.2, 148.6, 153.6, 160.7, 161.2. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 359 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: С 80.25, Н 3.86, N 15.41. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 80.43, Н 3.94, N 15.63.

3-(Бензо[*h*]хинолин-2-ил)фенантро[9,10-*e*]-1,2,4-триазин (3.28b). Выход 320 мг (0.79 ммоль, 66%). Т. пл. 255-257 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.74-7.98 (м, 9H), 8.44 (д, 3J 8.4, H-6 (benzoquin.)), 8.63 (м, 2H), 9.10 (д, 3J 8.4, H-5 (benzoquin.)), 9.60 (м, 2H, H-1,8 (azatriphenylene)), 9.73 (д, 3J 8.0, H-4 (benzoquin.)). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 122.1, 123.2, 123.3, 125.2, 125.4, 125.5, 127.2,

127.5, 127.6, 127.7, 128.0, 128.2, 128.4, 128.8, 128.9, 129.5, 131.2, 131.6, 132.1, 132.7, 134.0, 134.1, 137.0, 143.6, 145.6, 147.1, 152.0, 161.2. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 409.14 ($M+H$)⁺. Найдено, %: С 82.22, Н 3.80, N 13.39. **C₂₈H₁₆N₄**. Вычислено, %: С 82.34, Н 3.95, N 13.72.

Общая методика получения моноазатрифениленов 3.29

Смесь соответствующего триазатрифенилена **3.29** (0.7 ммоль) и 1-морфолиноциклопентена (0.56 мл, 3.5 ммоль) перемешивали при 200 °С в атмосфере аргона в течение 2 ч. Затем дополнительная порция 1-морфолиноциклопентена (0.28 мл, 1.75 ммоль) была добавлена и смесь перемешивалась в течение 1 ч при тех же условиях. Реакционная масса была охлаждена до комнатной температуры. Ацетонитрил (15 мл) был добавлен и итоговую смесь кипятили в течение 10 мин. Образующийся осадок был отфильтрован, промыт ацетонитрилом и высушен. Аналитически чистый образец был получен перекристаллизацией из ацетонитрила.

10-(Хинолин-2-ил)-12,13-дигидро-11H-дibenзо[f,h]циклопента[c]хинолин

(3.29a). Выход 240 мг (0.61 ммоль, 87%). Т. пл. 190-192 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 2.30 (м, 2H, 12-CH₂), 3.78 (т, 2H, ³J 7.2, CH₂-11), 3.85 (т, 2H, ³J 7.2, CH₂-13), 7.90 (м, 1H), 8.21 (м, 1H), 8.36 (м, 1H), 8.62 (м, 1H), 8.67-8.75 (м, 2H), 8.89 (д, 1H, ³J 8.4, H-4 (quinoline)), 9.58 (м, 1H, H-8). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 26.0, 33.6, 37.4, 121.3, 122.4, 123.3, 123.4, 126.1, 126.6, 126.7, 127.2, 127.3, 127.6, 127.7, 127.8, 128.3, 129.2, 129.9, 130.1, 130.8, 131.1, 131.8, 136.0, 139.7, 144.9, 147.7, 150.1, 152.0, 158.6. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 397 ($M+H$)⁺. Найдено, %: С 87.69, Н 4.91, N 6.87. **C₂₉H₂₀N₂**. Вычислено, %: С 87.85, Н 5.08, N 7.07.

10-(Бензо[h]хинолин-2-ил)-12,13-дигидро-11H-дibenзо[f,h]циклопента[c]-

хинолин (3.29b). Выход 270 мг (0.6 ммоль, 85%). Т. пл. 235-237 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 2.38 (м, 2H, 12-CH₂), 3.81 (т, 2H, ³J 7.2, CH₂-11), 4.05 (т, 2H, ³J 7.2, CH₂-13), 7.65-7.88 (м, 8H), 7.95 (м, 1H), 8.38 (д, ³J 8.6, H-6 (benzoquin.)), 8.63 (м, 1H), 8.71 (м, 2H), 9.12 (д, ³J 8.6, H-5 (benzoquin.)), 9.44 (д, ³J 8.0, H-4 (benzoquin.)), 9.61 (м, 1H, H-8). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 26.3, 34.4, 37.4, 121.8, 122.4, 123.2, 123.3, 124.9, 125.4, 125.8, 126.2, 126.6, 127.0, 127.2, 127.4, 127.8, 127.9, 128.0, 128.3, 130.2, 130.9, 131.2, 131.9, 132.2, 133.9, 136.0, 139.4, 144.9, 145.7, 147.3, 150.1, 152.1, 157.1. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 451 ($M+H$)⁺. Найдено, %: С 88.59, Н 4.90, N 5.98. **C₃₃H₂₂N₂**. Вычислено, %: С 88.76, Н 4.97, N 6.27.

2-(Бензо[h]хинолин-2-ил)дibenзо[f,h]хинолин (3.29c)

Триазатрифенилен **3.28b** (125 мг, 0.31 ммоль) был суспендирован в 1,2-дихлорбензоле (30 мл). 2,5-Норборнадиен (0.16 мл, 1.53 ммоль) был добавлен и итоговая смесь кипятилась в течение 20 ч с

добавлением 2,5-норборнадиена (0.16 мл, 1.53 ммоль) каждые 5 ч. Осадок был отфильтрован, промыт этанолом и высушен. Аналитический образец был получен перекристаллизацией из *o*-ксилола. Выход 270 мг (0.6 ммоль, 85%). Т. пл. 273-275 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.71-7.90 (м, 8H), 7.96 (м, 1H), 8.40 (д, 3J 8.4, H-6 (benzoquin.)), 8.65-8.74 (м, 3H), 9.10 (д, 3J 8.8, H-3), 9.17 (д, 3J 8.4, H-5 (benzoquin.)), 9.23 (д, 3J 8.8, H-4), 9.60 (д, 3J 8.0, H-4 (benzoquin.)), 9.64 (м, 1H, H-12). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 407.2 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: С 88.52, Н 4.41, N 6.81. $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 88.65, Н 4.46, N 6.89.

Общая методика получения аминифенилпиридинов 3.31

Соответствующий триазин **3.30** (4 ммоль) и 1-морфолиноциклопентен (3.2 мл, 20 ммоль) перемешивают при 200 °С в атмосфере аргона в течение 2 ч. Затем добавляют дополнительную порцию 1-морфолиноциклопентена (1.28 мл, 8 ммоль), продолжают перемешивание в том же режиме в течение 1 ч, после чего еще раз добавляют 1-морфолиноциклопентен (1.28 мл, 8 ммоль) и перемешивают в том же режиме еще 1 ч. Далее реакционную массу подвергают очистке колоночной хроматографией (элюент – хлороформ). Фракции, содержащие продукт, концентрируют, растворяют в 10 мл хлороформа и экстрагируют продукт соляной кислотой (3N) (3 x 20 мл). Затем к экстракту добавляют гидроксид натрия до щелочной реакции, продукт экстрагируют хлористым метиленом (3 x 20 мл). Экстракт сушат безводным сульфатом натрия, растворитель упаривают при пониженном давлении. Аналитический образец перекристаллизовывают из этанола. В случае пиридина **3.31f** продукты были разделены колоночной хроматографией (элюент: хлороформ-этилацетат, 2:1) и перекристаллизованы.

5-(3-Аминофенил)-2-фенилциклопентено[с]пирин (3.31a). Выход 0.34 г (1.2 ммоль, 30%). Т. пл. 144-146 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.08 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.06 (т, 2H, $^3J = 7.2$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3$), 3.17 (т, 2H, $^3J = 7.2$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3$), 3.78 (уш. с., 2H, NH_2), 6.73 (м, 1H, H-4''), 6.80 (дд, 1H, $^4J = 1.8$ Гц, H-2''), 6.89 (м, 1H, H-6''), 7.26 (дд, 1H, $^3J = 8.0$ Гц, H-5''), 7.41 (м, 1H, Ph), 7.48 (м, 2H, Ph), 7.79 (м, 2H, Ph), 8.54 (с, 1H, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 25.9, 33.0, 33.1, 114.4, 115.1, 119.0, 128.2, 128.3, 128.5, 129.5, 132.8, 137.4, 139.0, 140.1, 146.7, 147.1, 152.5, 152.8. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 287.16 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100). Найдено, %: С 83.60, Н 6.27, N 9.69. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 83.88, Н 6.34, N 9.78.

5-(3-Аминофенил)-2-(4-метоксифенил)циклопентено[с]пирин (3.31b). Выход 0.25 г (0.78 ммоль, 39%). Т. пл. 140-142 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.06 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.04 (2H, т, 3J 7.2, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3$), 3.15 (2H, т, $^3J = 7.2$,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3$), 3.75 (2H, уш. с., NH_2), 3.87 (3H, с, OMe), 6.71 (1H, м, H-4''), 6.79 (1H, дд, 4J 1.8, H-2''), 6.87 (1H, м, H-6''), 7.00 (2H, м, C-H_{arom}), 7.26 (1H, дд, 3J = 8.0, H-5''), 7.76 (2H, м, C-H_{arom}), 8.51 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 25.9, 33.0, 33.2, 55.3, 113.7, 114.3, 115.1, 119.0, 129.5, 129.8, 132.3, 132.7, 136.9, 139.1, 146.6, 147.0, 152.4, 152.5, 159.7. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 317.17 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 79.51; Н 6.22; N 8.44. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Рассчитано, %: С 79.72; Н 6.37; N 8.85.

6-(3-Аминофенил)-3-(тиофен-2-ил)циклопентено[с]пиридин (3.31с). Выход 0.42 г (1.44 ммоль, 36%). Т. пл. = 172-174 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.12 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.02 (т, 2H, 3J = 7.6 Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3$), 3.21 (т, 2H, 3J = 7.6 Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3$), 3.78 (уш. с., 2H, NH_2), 6.69 (м, 1H, H-4''), 6.73 (дд, 1H, 4J = 1.8 Гц, H-2''), 6.83 (м, 1H, H-6''), 7.14 (дд, 1H, 3J = 3.6, 4.8 Гц, H-4'), 7.23 (дд, 1H, 3J = 8.0 Гц, H-5''), 7.41 (д, 1H, 3J = 4.8 Гц, H-5'), 7.50 (д, 1H, 3J = 3.6 Гц, H-3'), 8.42 (с, 1H, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 25.0, 32.7, 33.1, 114.3, 115.0, 118.8, 126.0, 127.1, 127.9, 129.5, 132.5, 135.2, 138.8, 145.4, 146.6, 146.7, 147.0, 152.7. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 293.11 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 73.61, Н 5.30, N 9.22. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 73.94, Н 5.52, N 9.58.

5-(3-Аминофенил)-2-(2-пиридил)циклопентено[с]пиридин (3.31d). Yield 0.14 г (0.5 ммоль, 25%). Т. пл. 113-115 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.07 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.03 (2H, т, 3J = 7.6, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3$), 3.44 (2H, т, 3J = 7.2, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3$), 3.73 (2H, уш. с., NH_2), 6.73 (1H, м, H-4''), 6.79 (1H, дд, 4J = 2.0, H-2''), 6.88 (1H, м, H-6''), 7.26 (2H, м, H-5', 5''), 7.80 (1H, ддд, 3J 7.8, 7.8, 4J 2.0, H-4'), 8.18 (1H, дд, 3J 7.8, 4J 1.0, H-3'), 8.52 (1H, с, H-6), 8.70 (1H, дд, 3J 4.8, 4J 2.0, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 25.5, 32.7, 33.4, 114.4, 115.1, 119.0, 122.7, 123.0, 128.4, 129.5, 133.9, 136.4, 139.0, 139.2, 146.7, 148.7, 150.8, 153.2, 158.3. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 288.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 79.03; Н 5.65; N 14.34. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Рассчитано, %: С 79.41; Н 5.96; N 14.62.

5-(3-Аминофенил)-2-(2-пиридил)циклогексено[с]пиридин (3.31e). Выход 0.1 г (0.34 ммоль, 17%). Т. пл. 101-103 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.74 (м, 4H, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.70 (м, 2H, C_3CH_2), 2.93 (м, 2H, C_4CH_2), 3.75 (уш. с., 2H, NH_2), 6.63 (м, 1H, H-4''), 6.71 (м, 2H, H-2'', 4''), 7.23 (дд, 1H, 3J 7.7, H-5''), 7.30 (ддд, 1H, 3J 4.8, 7.7, 4J 1.0, H-5'), 7.70 (дд, 1H, 3J 7.7, 4J 1.0, H-3'), 7.82 (ддд, 1H, 3J 7.7, 7.7, 4J 2.0, H-4'), 8.30 (с, 1H, H-6), 8.68 (дд, 1H, 3J 4.8, 4J 2.0, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 22.13, 22.57, 27.04, 27.99, 114.20, 115.95, 119.71, 122.43, 124.23, 129.23, 131.38, 136.46, 137.28, 139.34, 145.06, 145.98, 146.43, 148.48, 155.55, 159.46. Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %):

302.16 (M+H)⁺. Найдено, %: C 79.47; H 6.22; N 13.71. C₂₀H₁₉N₃. Рассчитано, %: C 79.70; H 6.35; N 13.94.

5-(3-Аминофенил)-2-(4-метоксифенил)циклогексено[с]пиридин (3.31f). R_f = 0.5. Выход 92 мг (0.28 ммоль, 14%). Т. пл. 83-85 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.72 (м, 4H, ArCH₂CH₂CH₂), 2.69 (м, 2H, C3CH₂), 2.75 (м, 2H, C4CH₂), 3.78 (уш. с., 2H, NH₂), 3.86 (с, 3H, OMe), 6.64 (м, 1H, H-4''), 6.71 (м, 2H, H-2'',4''), 6.98 (м, 2H, C-H_{arom}), 7.22 (дд, 1H, ³J 8.0, H-5''), 7.46 (м, 2H, C-H_{arom}), 8.29 (с, 1H, H-6). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 22.25, 22.73, 27.88, 28.08, 55.32, 113.52, 114.13, 116.05, 119.78, 129.23, 130.26, 130.43, 133.36, 136.09, 139.42, 144.57, 160.05, 146.42, 157.39, 159.27. Масс-спектр, m/z (I_{rel}, %): 331.18 (M+H)⁺. Найдено, %: C 79.74; H 6.55; N 8.12. C₂₂H₂₂N₂O. Рассчитано, %: C 79.97; H 6.71; N 8.48.

6-(3-Аминофенил)-2-(4-метоксифенил)-1,2,4-триазин (3.32). R_f = 0.65. Выход 22 мг (0.08 ммоль, 4%). Т. пл. 122-124 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 3.86 (уш. с., 2H, NH₂), 3.91 (с, 3H, OMe), 6.86 (м, 1H, H-4''), 7.06 (м, 2H, C-H_{arom}), 7.34 (дд, 1H, ³J 8.0, H-5''), 7.42 (м, 1H, H-6''), 7.55 (дд, 1H, ⁴J = 2.0, H-2''), 8.54 (м, 2H, C-H_{arom}), 8.96 (с, 1H, H-5). Масс-спектр, m/z (I_{rel}, %): 279.13 (M+H)⁺.

Получение 1,2,4-триазинов 3.30a,b и дигидразонов арилглиоксаля 3.35 (общая методика)

Смесь 8.2 ммоль соответствующего нитроацетофенона **3.33a,b**, 16.4 ммоль соответствующего гидразида карбоновой кислоты **3.34a,b** и 0.81 г (9.84 ммоль) ацетата натрия перемешивают при кипячении в смеси этанол-уксусная кислота (3:1, 150 мл) в течение 12 ч в атмосфере аргона. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, выдерживают в течение 30 мин. В случае использования 2-бром-3'-нитроацетофенона **3.33a** выпавший осадок (1,2,4-триазины **3.30a,b**) отфильтровывают, промывают этанолом, сушат. Фильтрат выдерживают при комнатной температуре в течение 12 ч, выпавший осадок (дигидразоны **3.35a,b**) отфильтровывают, промывают этанолом, сушат. Аналитический образец перекристаллизовывают из этанола. В случае использования 2-бром-4'-нитроацетофенона **3.33b** образование осадка 1,2,4-триазина не происходит, после выдержки реакционной массы в течение 30 мин отфильтровывают осадок дигидразонов **20c,d**, промывают этанолом, сушат.

6-(3-Нитрофенил)-3-фенил-1,2,4-триазин (3.30a). Выход 1.03 г (45%). Желтые кристаллы. Т. пл. 226-228 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.61 (3H, м, H Ph), 7.91 (1H, д. д., ³J = 8.0, H-5'') (3-NO₂Ph), 8.42 (1H, м, H-6'') (3-NO₂Ph), 8.54 (2H, м, H Ph), 8.72 (1H,

м, Н-4'' (3-NO₂Ph)), 9.11 (1H, д. д., ⁴J = 2.0, Н-2'' (3-NO₂Ph)), 9.62 (1H, с, Н-5). Найдено, %: С 64.55, Н 3.49, N 20.05. C₁₅H₁₀N₄O₂. Вычислено, %: С 64.74, Н 3.62, N 20.13.

Бисбензоилгидразон 3-нитрофенилглиоксаля (3.35a). Выход 0.46 г (14%). Светло-желтые кристаллы. Т. пл. 246-248 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.54-7.68 (6H, м, Н Ph), 7.80 (1H, д. д., ³J = 8.0, Н-5 (3-NO₂Ph)), 8.03 (2H, м), 8.31 (2H, м), 8.38 (2H, м), 8.60 (1H, д. д., 1H, ⁴J = 2.0, Н-2 (3-NO₂Ph)), 8.84 (1H, с, CH=N), 12.42 (1H, уш. с., NH), 14.66 (1H, уш. с., NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 121.3, 124.3, 128.3, 128.4, 128.6, 129.2, 129.4, 129.7, 130.9, 132.6, 133.1, 133.2, 133.3, 133.9, 138.6, 148.5, 163.9, 164.0. ИК-спектр, ν, см: 1705 (CO), 3061 (NH), 3198 (NH), 3309 (NH). Масс-спектр, m/z (I_{rel}, %): 416.13 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 63.40, Н 4.04, N 16.90. C₂₂H₁₇N₅O₄. Вычислено, %: С 63.61, Н 4.12, N 16.86.

3-(4-Метоксифенил)-6-(3-нитрофенил)-1,2,4-триазин (3.30b). Выход 1.06 г (42%). Желтые кристаллы. Т. пл. 215-217 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.90 (3H, с, OMe), 7.08 (2H, м, Н 4-MeOPh), 7.88 (1H, д. д., ³J = 8.0, Н-5'' (3-NO₂Ph)), 8.39 (1H, м, Н-6'' (3-NO₂Ph)), 8.48 (2H, м, Н 4-MeOPh), 8.68 (1H, м, Н-4'' (3-NO₂Ph)), 9.08 (1H, д. д., ⁴J = 2.0, Н-2'' (3-NO₂Ph)), 9.49 (1H, с, Н-5). Найдено, %: С 62.21, Н 3.77, N 17.94. C₁₆H₁₂N₄O₃. Вычислено, %: С 62.34, Н 3.92, N 18.17.

Бис(4-метоксибензоил)гидразон 3-нитрофенилглиоксаля (3.35b): Выход 0.6 г (16%). Светло-желтые кристаллы. Т. пл. 158-160 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.89 (3H, с, OMe), 3.91 (3H, с, OMe), 7.06 (4H, м, Н 4-MeOPh), 7.78 (1H, д. д., ³J = 8.0, Н-5 (3-NO₂Ph)), 8.03 (2H, м), 8.29 (2H, м), 8.35 (2H, м), 8.58 (1H, д. д., ⁴J = 2.0, Н-2 (3-NO₂Ph)), 8.83 (1H, с, CH=N), 12.27 (1H, уш. с., NH), 14.58 (1H, уш. с., NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 55.5, 55.6, 113.4, 114.0, 114.1, 120.8, 123.7, 123.8, 124.1, 129.4, 130.0, 130.3, 130.4, 132.6, 138.4, 141.2, 148.1, 162.7, 162.8. ИК-спектр, ν, см: 1676 (CO), 3149 (NH), 3406 (NH). Масс-спектр, m/z (I_{rel}, %): 476.15 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 60.39, Н 4.27, N 14.71. C₂₄H₂₁N₅O₆. Вычислено, %: С 60.63, Н 4.45, N 14.73.

Бисбензоилгидразон 4-нитрофенилглиоксаля (3.35c). Выход 1.23 г (36 %). Светло-желтые кристаллы. Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.51-7.68 (6H, м), 7.93-8.08 (4H, м), 8.29 (2H, м), 8.39 (2H, м), 8.82 (0.5H, с, CH=N), 8.84 (0.5H, с, CH=N), 12.38 (0.5H, с, NH), 12.42 (0.5H, с, NH), 14.64 (0.5H, с, NH), 14.68 (0.5H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 123.1, 125.9, 127.4, 127.8, 128.1, 128.4, 128.6, 128.7, 128.9, 129.1, 129.2, 132.6, 132.7, 132.8, 132.9, 133.0, 138.2, 140.0, 140.4, 140.7, 142.4, 142.6, 144.6, 148.4, 164.3 (уш.). ИК-спектр, ν, см: 1659 (CO), 1690 (CO), 3059 (NH), 3213 (NH). Масс-спектр, m/z (I_{rel}, %): 416.14 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 63.39, Н 3.92, N 16.65. C₂₂H₁₇N₅O₄. Вычислено, %: С 63.61, Н 4.12, N 16.86.

Бис(4-метоксибензоил)гидразон 4-нитрофенилглиоксаля (3.35d). Выход 1.64 г (42 %). Светло-желтые кристаллы. Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.89 (3H, с, OMe), 3.90 (3H, с, OMe), 7.06 (4H, м), 7.96 (2H, м), 8.03 (2H, м), 8.27 (2H, м), 8.30-8.42 (2H, м), 8.86 (1H, с, CH=N), 12.24 (0.5H, с, NH), 12.28 (0.5H, с, NH), 14.55 (0.5H, с, NH), 14.57 (0.5H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 56.0, 56.1, 114.5, 114.6, 115.2, 122.9, 124.3, 124.6, 124.8, 124.9, 125.9, 127.2, 127.6, 128.0, 128.3, 130.3, 130.5, 130.7, 130.8, 138.3, 139.2, 139.6, 140.8, 141.8, 142.0, 144.4, 148.2, 163.2, 163.3, 163.5 (уш.). ИК-спектр, ν , см: 1667 (CO), 1701 (CO), 3168 (NH), 3406 (NH). Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 476.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 60.33, H 4.36, N 14.64. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6$. Вычислено, %: C 60.63, H 4.45, N 14.73.

Общая методика получения соединений 3.40a,b

Соответствующий октагидротриазатрифенилен **3.39** (0.4 ммоль) растворяют в *о*-ксилоле (60 мл), добавляют 0.18 г (0.8 ммоль) DDQ и кипятят полученную смесь в течение 7 ч. Затем добавляют дополнительную порцию DDQ в количестве 0.18 г (0.8 ммоль) и кипятят полученную смесь в течение 7 ч, после чего еще раз добавляют 0.18 г (0.8 ммоль) DDQ и кипятят смесь в течение 10 ч. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, профильтровывают от образовавшегося осадка. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией (нейтральная окись алюминия, элюент – этилацетат). Аналитический образец получают перекристаллизацией из ацетонитрила.

2-Фенил-[1,2,4]триазино[1,6-*f*]-фенантридин-13-иум-4-олат

(триазатрифенилен) (3.40a): Выход 78 мг (0.24 ммоль, 60 %). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.55 (3H, м, Ph), 7.87-8.05 (4H, м, Ph+CH_{аром}), 8.58 (2H, м, CH_{аром}), 8.66 (1H, д, $^3J = 8.0$, CH_{аром}), 8.71 (1H, м, CH_{аром}), 9.46 (1H, м, H-12), 10.61 (д, 1H, $^3J = 8.0$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 121.3, 121.5, 122.9, 123.4, 126.5, 128.4, 128.5, 129.8, 130.4, 130.7, 131.2, 131.3, 131.6, 133.3, 134.8, 135.2, 146.3, 162.6, 166.0. УФ-спектр (CH_2Cl_2): λ_{max} , нм = 260, 384, 405. Спектр флуоресценции (CH_2Cl_2 при $\lambda_{\text{возбужд}} = 405$ нм): λ_{max} , нм = 429. Найдено: m/z (ESI), 324.11 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено: m/z 324.11. Найдено, %: C 77.78; H 3.89; N 12.85. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 78.00; H 4.05; N 12.99.

2-Толил-[1,2,4]триазино[1,6-*f*]-фенантридин-13-иум-4-олат (3.40b): Выход 78 мг (0.23 ммоль, 58 %). Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.47 (3H, с, Me), 7.38 (2H, м, Tol), 7.88-8.07 (4H, м, CH_{аром}), 8.49 (2H, м, Tol), 8.69 (1H, м, CH_{аром}), 8.74 (1H, м, CH_{аром}), 9.51 (1H, м, H-12), 10.64 (1H, д, $^3J = 8.8$, H-5). Найдено: m/z

(ESI), 338.13 $[M+H]^+$. Вычислено: m/z 338.13. Найдено, %: С 78.13; Н 4.32; N 12.23. $C_{22}H_{15}N_3O$. Вычислено, %: С 78.32; Н 4.48; N 12.45.

2-Метил-6,7-дифтор-8-гидроксихинолин (3.41)

А. Стадия восстановления 3,4-дифтор-2-нитрофенола

К раствору 32.1 г (142.8 ммоль) двуводного хлорида олова в 100 мл метанола добавляли 70 мл концентрированной соляной кислоты при 0 °С и 5.0 г (28.5 ммоль) дифторнитрофенола. Смесь перемешивали при комнатной температуре 48 ч, при этом раствор полностью обесцвечивался. Нейтрализовывали раствором гидрокарбоната натрия до pH 7, выпавший бесцветный осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре и многократно экстрагировали этилацетатом. Водный фильтрат экстрагировали этилацетатом, этилацетатные вытяжки сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли при пониженном давлении. Выход 3.5 г (84%). Т. пл. 128-130 °С.

В. Стадия конденсации ароматического амина с кротоновым альдегидом

К 2 г (13.8 ммоль) 2-амино-5,6-дифторфенола добавляли 10 мл 6N соляной кислоты и нагревали при перемешивании до 100 °С, затем медленно добавляли 1.2 мл (14.3 ммоль) кротонового альдегида. Кипятили 16 ч, после охлаждения к реакционной массе при перемешивании добавляли NH_4OH до pH 8. Затем добавляли 50 мл этилацетата, перемешивали 30 минут, отфильтровывали бесцветный осадок. От фильтрата отделяли водный слой, проэкстрагировали этилацетатом, растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из смеси гексан-этанол 1:1. Выход 1.36 г (51%), т. пл. 102-104 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., $J/Гц$: 2.71 с (3H, CH_3), 4.23 уш. с (1H, NN^+), 7.18 д.д (1H, H^5 , 3J 10.8, 4J 7.8), 7.36 д (1H, H^3 , J 8.4), 8.10 (1H, H^4 , J 8.4). Найдено, %: С 61.60; Н 3.62; N 7.18. $C_{10}H_7F_2NO$. Вычислено, %: С 61.54; Н 3.62; N 7.18. M 195.17

(E)-2-[2-(4-Метоксифенил)винил]-6,7-дифтор-8-гидроксихинолин (3.42)

А. Стадия конденсации с альдегидом

К раствору 0.4 г (2.05 ммоль) хинолина **3.41** в 10 мл уксусного ангидрида добавляли 0.5 мл (2.9 ммоль) *n*-метоксибензальдегида. Реакционную массу кипятили в течение 20 часов, затем выливали в 50 мл льда и при перемешивании добавляли несколько капель соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из этанола. Выход 56 %, т. пл. 118-120 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., $J/Гц$: 2.57 с (3H, CH_3CO), 3.82 с (3H, CH_3O), 6.94 д (2H, H^3 , H^5 , J 8.6), 7.24 д (1H, $CH=$, J 16.3), 7.62 д (2H, H^2 , H^6 , J 8.6), 7.72 д (1H, $CH=$, J 16.3), 7.84 м (2H, H^3 , H^5), 8.31 д (1H, H^4 , J 8.6). Найдено, %: С 67.67; Н 4.30; N 3.89. $C_{20}H_{15}F_2NO_3$. Вычислено, %: С 67.60; Н 4.25; N 3.94. M 355.34.

В. Стадия гидролиза ацетоксипроизводного

Ацетоксипроизводное растворяли в 15 мл этанола, добавляли 1.5 мл HCl. Кипятили 1 ч, охлаждали до комнатной температуры, упаривали, выпавший осадок промывали водой. Полученный осадок растворяли в этаноле и добавляли 2.5 мл триэтиламина, перемешивали при комнатной температуре 3 ч. После упаривания остаток перекристаллизовывали из смеси гексан:спирт (1:1). Выход 46 %, т. пл. 130-132 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J/Гц: 3.84 с (3H, CH₃O), 6.96 д (2H, H^{3'}, H^{5'}, J 8.5), 7.21 м (1H, H⁵), 7.23 д (1H, CH=, J 16.0), 7.61 д (2H, H^{2'}, H^{6'}, J 8.5), 7.64 д (1H, H³, J 8.7), 8.08 д (1H, CH=, J 16.0), 8.17 д (1H, H⁴, J 8.7), 11.2 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d₆), δ , м.д.: 55.68 (OCH₃), 102.10 (C-5), 114.89 (C-3', C-5'), 126.59 (CH=), 123.17 (C-1'), 125.27 (CH=), 129.14 (C-2', C-6'), 129.45 (C-4a), 135.13 (C-4), 136.59 (C-3), 118.01 (C-7), 121.25 (C-6), 138.60 (C-8a), 153.31 (C-2), 154.65 (C-4' или C-8), 160.34 (C-8 или C-4'). Масс-спектр m/z , (I_{отн.} %): 314 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 69.07; H 4.23; N 4.43. C₁₈H₁₃F₂NO₂. Вычислено, %: C 69.01; H 4.18; N 4.47. M 313.31.

[2-(6,7-Дифторхиноксалин-2-илметиленамино)фенол (3.43г)]

А. Стадия образования [2-(6,7-Дифторхиноксалин-2-ил)винил]диметиламина

К 0.87 г 2-метилхиноксалина добавляли 4 мл ДМФА и 1.3 мл диметилацетата диметилформамида (9.66 ммоль). Кипятили 12 ч, после упаривания образовавшийся осадок промывали этанолом. Выход 80 %, т. пл. 120-122 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.05 (6H, NMe₂), 5.28 м (1H, CH=), 7.47 м (1H, CH=), 7.66 м (1H, H⁸), 7.83 м (1H, H⁵), 8.55 м (1H, H³). Найдено, %: C 61.40; H 4.62; N 17.55. C₁₂H₁₁F₂N₃. Вычислено, %: C 61.27; H 4.71; N 17.86. M 235.24.

В. Стадия образования 6,7-дифторхиноксалин-2-карбальдегида

Растворяли 2.0 г NaIO₄ в 15 мл фосфатного буфера (pH=7) и при перемешивании добавляли 0.8 г [2-(6,7-дифторхиноксалин-2-ил)винил]диметиламина (3.4 ммоль) в 15 мл ТГФ. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 5 ч. После упаривания отфильтровывали бесцветный осадок, который промывали этилацетатом. Этилацетатный раствор сушили над Na₂SO₄, при упаривании растворителя образуется коричневый осадок. Выход 45 %, т. пл. 132-134 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J/Гц: 8.16 д.д (1H, H⁵, J 10.6, 8.2), 8.24 д.д (1H, H⁸, J 10.5, 8.3), 9.33 с (1H, H³), 10.18 с (1H, CHO). Найдено, %: C 61.40; H 4.62; N 17.55. C₁₂H₁₁F₂N₃. Вычислено, %: C 61.27; H 4.71; N 17.86. M 235.24.

С. Стадия взаимодействия 6,7-дифторхиноксалин-2-карбальдегида с о-аминофенолом

К раствору 0.3 г *o*-аминофенола (2.75 ммоль) в 15 мл этанола, нагретому до 60-70 °С по каплям добавляли 0.5 г альдегида в небольшом количестве этанола. Реакционную массу нагревали при перемешивании 30 мин, затем охлаждали и отфильтровывали выпавший осадок коричневого цвета. Выход 43 %, т. пл. 225-227 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.86 м (1H, $\text{H}^{5'}$), 6.92 м (1H, $\text{H}^{3'}$), 7.16 м (1H, $\text{H}^{4'}$), 7.38 м (1H, $\text{H}^{6'}$), 8.03 м (2H, H^5 , H^8), 8.95 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 9.26 с (1H, H^3), 9.97 с (1H, OH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 286 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 63.20; Н 3.15; N 17.75. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_2\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 63.16; Н 3.18; N 14.73. M 285.26.

Азометины **3.43а-в** синтезировали аналогично.

[2-(Хинолин-2-илметиленамино)фенол (3.43а): выход 78%, т. пл. 113-115 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д., КССВ, Гц: 6.84 (1H, м, $\text{H}-4'$), 6.91 (1H, м, $\text{H}-6'$), 7.11 (1H, м, $\text{H}-5'$), 7.32 (1H, м, $\text{H}-3'$), 7.61 (1H, м, $\text{H}-7$), 7.76 (1H, м, $\text{H}-6$), 7.95 (1H, м, $\text{H}-5$), 8.07 (1H, м, $\text{H}-8$), 8.36 (1H, д, $\text{H}-3$, J 8.6), 8.57 (1H, д, $\text{H}-4$, J 8.6), 8.88 (1H, с, $\text{CH}=\text{N}$), 8.99 (1H, с, OH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 249 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 77.45; Н 4.91; N 11.24. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 77.40; Н 4.87; N 11.28.

[2-(6,7-Дифторхинолин-2-илметиленамино)фенол (3.43б): выход 74%, т. пл. 173-175 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д., КССВ, Гц: 6.84 (1H, м, $\text{H}-4'$), 6.91 (1H, м, $\text{H}-6'$), 7.12 (1H, м, $\text{H}-5'$), 7.31 (1H, м, $\text{H}-3'$), 7.94 (1H, м, $\text{H}-5$), 7.96 (1H, м, $\text{H}-8$), 8.41 (1H, д, $\text{H}-3$, J 8.6), 8.60 (1H, д, $\text{H}-4$, J 8.6), 8.86 (1H, с, $\text{CH}=\text{N}$), 9.06 (1H, с, OH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 285 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 67.65; Н 3.59; N 9.79. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 67.60; Н 3.55; N 9.85.

[2-(Хиноксалин-2-илметиленамино)фенол (3.43в): выход 69%, т. пл. 236-238 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 6.87 (1H, м, $\text{H}-4'$), 6.93 (1H, м, $\text{H}-6'$), 7.16 (1H, м, $\text{H}-5'$), 7.39 (1H, м, $\text{H}-3'$), 7.86 (2H, м, $\text{H}-6$, $\text{H}-7$), 8.12 (2H, м, $\text{H}-5$, $\text{H}-8$), 8.96 (1H, с, $\text{CH}=\text{N}$), 9.24 (1H, с, $\text{H}-3$), 9.95 (1H, с, OH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 250 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 72.33; Н 4.50; N 16.82. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 72.28; Н 4.45; N 16.86.

2-Формил-6,7-дифтор-3Н-хиназолин-4-он (3.47а). Смесь 0.4 г (2 ммоль) 2-метилхиназолинона **3.48а** и 10 мл ледяной уксусной кислоты доводили до кипения, порциями при перемешивании добавляли 0.267 г (2.4 ммоль) диоксида селена, кипятили 1 час, затем отфильтровывали горячим. Раствор упаривали, остаток промывали этанолом (7 мл). Выход 0.23 г (55%), т. пл. 216-218 °С. ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 7.75 (1H, д.д, $\text{H}-8$, 3J 11.5, 4J 7.3 Гц), 8.03 (1H, д.д, $\text{H}-5$, 3J 10.2, 4J 9.0 Гц), 8.14 (1H, с, $\text{CH}=\text{O}$), 12.5

(1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 51.50; H 1.98; N 13.28. $C_9H_4F_2N_2O_2$. Вычислено, %: C 51.44; H 1.92; N 13.33.

Соединение **3.476** синтезировано аналогично.

2-Формил-3-фенил-6,7-дифтор-3H-хиназолин-4-он (3.476): выход 63%, т. пл. 238-240 °C. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м. д.: 7.50 (3H, м, Ph), 7.57 (2H, м, Ph), 7.67 (1H, д. д, H-8, 3J 10.9, 4J 7.2), 8.07 (1H, д. д, H-5, 3J 10.0, 4J 8.7), 8.29 (1H, с, CH=O). Найдено, %: C 62.90, H 2.86, N 9.85. $C_{15}H_8F_2N_2O_2$. Вычислено, %: C 62.94, H 2.82, N 9.79.

Азометин **3.49** синтезирован аналогично **3.43**, продолжительность реакции составила 3 ч.

[2-(6,7-Дифтор-3H-4-оксохиназолин-2-илметил)амино]фенол (3.49): выход 71%, т. пл. 231-233 °C. ЯМР 1H (400 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м. д.: 6.88 (1H, м, H-4'), 6.93 (1H, м, H-6'), 7.30 (1H, м, H-5'), 7.86 (1H, м, H-3'), 7.91 (1H, м, H-8), 8.13 (1H, м, H-5), 8.59 (1H, с, CH=N), 9.79 (1H, с, OH), 12.9 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр m/z , ($I_{отн.}$ %): 302 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 59.86; H 3.05; N 13.90. $C_{15}H_9F_2N_3O_2$. Вычислено, %: C 59.81; H 3.01; N 13.95.

N-Салицилиден-N'-(5-фтор-2-фенилхинозолин-4-ил)-гидразин (3.50)

A. Стадия образования 5-фтор-2-фенилхинозолин-4-ил)гидразина

К суспензии 1.0 г (3.9 ммоль) 4-хлор-2-фенил-5-фторхинозолина в 20 мл этанола добавляли 1.0 мл (20 ммоль) гидразингидрата. Смесь перемешивали при температуре 70 °C в течение 3 ч, затем охлаждали, отфильтровывали выпавший ярко-желтый осадок и промывали гексаном, перекристаллизовывали из ацетонтрила. Выход 0.5 г (50%), т. пл. 178-180 °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., J/Гц: 4.97 уш. с (2H, NH), 7.15 д.д. (1H, H⁶, $^3J_{HF}$ 11.5, $^3J_{HH}$ 8.1), 7.45 м (3H, Ph), 7.53 д (1H, H⁸, 3J 8.1), 7.64 м (1H, H⁷), 8.52 м (2H, Ph), 8.72 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 66.07, H 4.32, N 22.09. $C_{14}H_{11}FN_4$. Вычислено, %: C 66.13; H 4.36, N 22.03.

B. Стадия взаимодействия 5-фтор-2-фенилхинозолин-4-ил)гидразина с салициловым альдегидом

К раствору 0.45 г 5-фтор-2-фенилхинозолин-4-ил)гидразина (1.77 ммоль) в 15 мл этанола добавляли 0.5 мл (4.77 ммоль) салицилового альдегида. Реакционную массу кипятили в течение 1.5 ч, затем охлаждали, отфильтровывали желтый осадок, перекристаллизовали из ацетонитрила. Выход 0.4 г (63%), т. пл. 202-204 °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., J/Гц: 6.92 т (1H, H^{5''}, 3J 7.4), 7.0 д (1H, H^{3''}, 3J 8.1), 7.28 м (2H, H⁶, H^{4''}), 7.38 д.д. (1H, H^{6''}, 3J 7.6, 4J 1.5), 7.53 м (3H, H^{3'}, H^{4'}, H^{5'}), 7.69 д (1H, H⁸, 3J 8.4), 7.78 т.д. (1H, H⁷, $^3J_{HH}$ 8.2, $^4J_{HF}$ 6.0), 8.6 д.д. (2H, H^{2'}, H^{6'}, 3J 7.93, 4J 2.1), 8.81 с (1H, CH=N), 11.12 д (1H, NH,

$^5J_{HF}$ 9.2), 12.34 уш. с (1H, OH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 359 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: C 70.43; H 4.18; N 15.58. $C_{21}H_{15}FN_4O$. Вычислено, %: C 70.38; H 4.22; N 15.63.

Гидразоны **3.506**-д синтезировали аналогично.

N-(4-Гидроксисалицилиден)-N'-(5-фтор-2-фенилхиназолин-4-ил)-гидразин

(3.506). Выход 56%, т. пл. 271-273 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., $J/\text{Гц}$: 5.90 д (1H, $H^{4''}$, 3J 8.3), 5.92 с (1H, $H^{3''}$), 6.69 д (1H, $H^{5''}$, 3J 8.3), 6.80 д.д (1H, H^6 , $^3J_{HF}$ 11.5, 4J 7.9), 7.00-7.05 м (3H, $H^{3'}$, $H^{4'}$, $H^{5'}$), 7.20 д (1H, H^8 , 3J 8.2), 7.29 т.д. (1H, H^7 , $^3J_{HH}$ 8.2, $^4J_{HF}$ 7.9), 8.13 д.д. (2H, $H^{2'}$, $H^{6'}$, 3J 7.8, 4J 1.7), 8.23 с (1H, CH=N), 9.3 уш. с (1H, OH), 10.4 д (1H, NH, $^3J_{HF}$ 10.0), 11.9 уш. с (1H, OH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 375 $[M+H]^+$ (100%). Найдено, %: C 67.33, H 4.07, N 14.93. $C_{21}H_{15}FN_4O_2$. Вычислено, %: C 67.37, H 4.04, N 14.97.

N-(3,5-Дибромсалицилиден)-N'-(5-фтор-2-фенилхиназолин-4-ил)-гидразин

(3.50в). Выход 43%, т. пл. 269-271 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., $J/\text{Гц}$: 7.27 д.д. (1H, H^6 , $^3J_{HF}$ 11.3, 4J 8.2), 7.51 м (3H, $H^{3'}$, $H^{4'}$, $H^{5'}$), 7.56 д (1H, $H^{4''}$, 3J 1.7), 7.66 д (1H, $H^{6''}$, 3J 1.7), 7.69 д (1H, H^8 , 3J 8.3), 7.79 м (1H, H^7), 8.62 д (2H, $H^{2'}$, $H^{6'}$, 3J 3.8), 8.74 с (1H, CH=N), 11.45 д (1H, NH, 3J 6.5), 13.6 уш. с (1H, OH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 517 $[M+H]^+$ (100%). Найдено, %: C 48.89, H 2.52, N 10.81. $C_{21}H_{13}Br_2FN_4O$. Вычислено, %: C 48.87, H 2.54, N 10.85.

N-Салицилиден-N'-(6,7-дифтор-2-фенилхиназолин-4-ил)-гидразин (3.50г).

Выход 74%, т. пл. 195-197 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., $J/\text{Гц}$: 6.93 м (1H, $H^{5''}$), 6.99 м (1H, $H^{3''}$), 7.29 (м, 1H, $H^{4''}$), 7.45-7.55 м (4H, $H^{3'}$, $H^{4'}$, $H^{5'}$, $H^{6''}$), 7.71 д.д. (1H, H^5 , 3J 11.4, 5J 7.5), 8.44 м (1H, H^8), 8.58 м (2H, $H^{2'}$, $H^{6'}$), 8.61 с (1H, CH=N), 11.9 уш. с (1H, NH), 12.1 уш. с. (1H, OH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 377 $[M+H]^+$ (100%). Найдено, %: C 66.98, H 3.70, N 14.92. $C_{21}H_{14}F_2N_4O$. Вычислено, %: C 67.02, H 3.75, N 14.89.

N-(5-Нитросалицилиден)-N'-(6,7-дифтор-2-фенилхиназолин-4-ил)-гидразин

(3.50д). Выход 71%, т. пл. 223-225 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.17 м (1H, $H^{3''}$), 7.51 м (3H, $H^{3'}$, $H^{4'}$, $H^{5'}$), 7.73 м (1H, H^5), 8.17 м (1H, H^8), 7.40-7.60 м (4H, $H^{2'}$, $H^{6'}$, $H^{4''}$, $H^{6''}$), 8.71 с (1H, CH=N), 12.2 уш.с. (1H, NH), 13.3 уш. с (1H, OH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 422 $[M+H]^+$ (100%). Найдено, %: C 59.90, H 3.16, N 16.59. $C_{21}H_{13}F_2N_5O_3$. Вычислено, %: C 59.86, H 3.11, N 16.62.

Общая методика получения 10-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-а]индолов

3.54

Соответствующий тразин **3.53** (3 ммоль) был суспендирован в сухом толуоле (130 ml). Изоамилнитрит (1.61 мл, 12 ммоль) был добавлен. Итоговая смесь перемешивалась при кипячении и добавлении по каплям раствора дифторантраниловой кислоты (1.64 г, 12

ммоль) в сухом 1,4-диоксане (15 мл) в течение 30 мин. Затем реакционная масса перемешивалась при кипячении еще в течение 1 ч. После этого она была промыта водным раствором КОН (3М, 3 x 75 мл). Органическая часть была высушена безводным сульфатом натрия. Растворители были упарены при пониженном давлении, продукты были выделены из остатка колоночной хроматографией (силикагель, элюент: смесь этилацетата и толуола (1:1), $R_f = 0.8$). Аналитические образцы соединений **3.54** были получены перекристаллизацией из ацетонитрила.

10-(4,5-Дифенил[1,2,3]триазол-1-ил)-2,3-дифторпиридо[1,2-а]индол (3.54a).

Выход 455 мг (1.08 ммоль, 36%) Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.64 (ддд, 1H, 3J 7.5, 6.8, 4J 1.3), 6.99 (ддд, 1H, 3J 9.8, 6.5 4J 1.0), 7.13 (дд, 3J 10.4, 7.6), 7.19 (м, 4H), 7.21-7.26 (м, 2H), 7.30-7.39 (м, 3H), 7.63-7.72 (м, 3H), 8.17 (дд, 1H, 3J 8.2, 4J 1.0). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 98.9, 99.1, 103.8, 104.0, 109.9, 115.9, 123.9, 124.6, 127.4, 127.5, 128.0, 128.6, 128.9, 129.3, 129.4, 130.9, 133.4, 135.8, 144.1, 145.9, 148.0, 148.1, 148.2, 148.4, 150.4, 150.6. ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: -141.95 (д, 1F, J 20.7), -138.97 (д, 1F, J 20.7). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 423.1 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 73.77, H 3.64, N 13.06. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{N}_4$. Вычислено, %: C 73.93, H 3.82, N 13.26.

2,3-Дифтор-10-[4-(4-фторфенил)[1,2,3]триазол-1-ил]-пиридо[1,2-а]индол (3.54b).

Выход 350 мг (0.96 ммоль, 32%) Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.71 (ддд, 1H, 3J 6.9, 6.9, 4J 1.0), 7.12 (ддд, 1H, 3J 9.5, 6.6 4J 1.2), 7.18 (м, 2H, 4- FC_6H_5), 7.55-7.65 (м, 2H), 7.76 (дд, 3J 9.8, 6.4), 7.94 (м, 2H, 4- FC_6H_5), 8.13 (с, 1H, H-4), 8.25 (м, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 98.9, 99.2, 104.1, 104.3, 110.0, 115.8, 116.0, 116.5, 120.5, 123.8, 124.7, 126.7, 127.6, 127.7, 146.3, 146.9, 150.9, 164.1. ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: -141.25 (д, 1F, J 20.4), -138.46 (д, 1F, J 20.4), -113.18 (с, 1F). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 365.1 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 65.79, H 2.94, N 15.12. $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_4$. Вычислено, %: C 65.94, H 3.04, N 15.38.

1-(2,3-Дифторпиридо[1,2-а]индол-10-ил)-1H-фенантро[9,10-d][1,2,3]триазол

(3.54c). Выход 490 мг (1.17 ммоль, 39%) Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.76 (м., 1H), 7.06 (м, 1H), 7.12-7.28 (м, 3H), 7.52 (м, 1H), 7.63 (м, 1H), 7.75 (м, 1H), 7.80-7.90 (м, 2H), 8.38 (дт, 3J 7.4, 4J 1.0, 1.0), 8.70 (д, 1H, 3J 8.2), 8.74 (д, 1H, 3J 8.2), 8.96 (дд, 1H, 3J 8.2, 4J 1.0). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 99.4, 99.6, 104.3, 104.5, 110.3, 116.3, 120.4, 120.9, 121.0, 122.5, 123.0, 123.5, 124.2, 125.1, 125.2, 127.2, 127.3, 127.9, 128.3, 129.1, 130.1, 131.2, 134.0, 141.5, 148.3, 148.5. ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: -141.29 (д, 1F, J 20.4), -138.18 (д, 1F, J 20.4). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$ %): 421.1 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Найдено, %: C 74.20, H 3.24, N 13.22. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_4$. Вычислено, %: C 74.28, H 3.36, N 13.33.

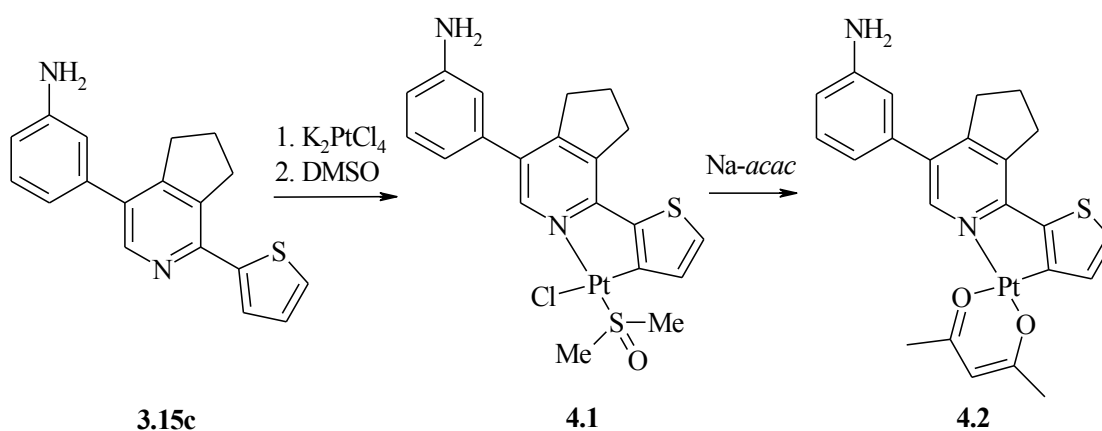
2. Получение металлоорганических соединений и полимеров. Анализ сенсорных характеристик полученных материалов

2.1. Получение металлоорганических соединений

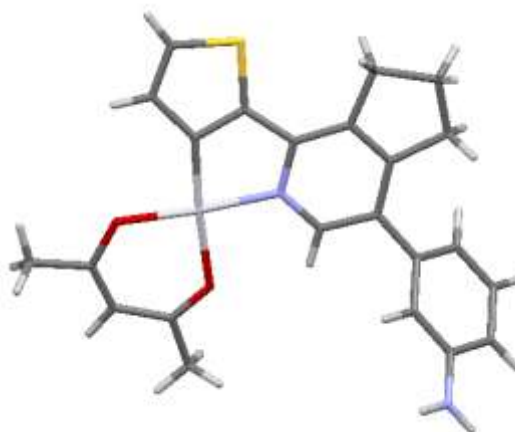
2.1.1. Циклометаллированные платиновые комплексы

На основе одного из полученных продуктов **3.15c** был получен платиновый ацетилацетонатный комплекс (схема 4.1).

Схема 4.1



Комплекс **4.2**, показывающий платиновую фосфоресценцию и имеющий ароматическую аминогруппу, которая может быть легко превращена в изотиоцианатную для связи с биологической молекулой, может рассматриваться как предшественник фосфоресцентной метки. Строение комплекса **4.2** было также подтверждено рентгено-структурным анализом (рис. 4.1).



2.1.2. Комплексы цинка и кадмия

Комплекс Zn (II) **4.3** состава лиганд:металл 2:1 получен на основе хинолина **3.25** при нагревании в ДМФА с ацетатом цинка (схема 4.2), строение полученного хелата **4.3** подтверждено данными РСА, согласно которым вещество кристаллизуется в виде сольвата с двумя молекулами ДМФА (рис. 4.2).

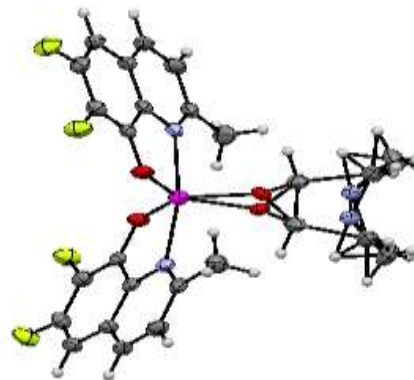
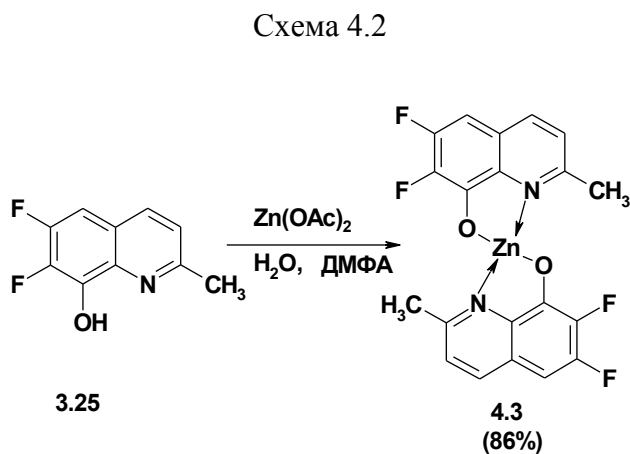


Рис. 4.2. Строение соединения **4.3·2HC(O)NMe₂**.

В спектре ЯМР ^1H комплекса **4.3** отсутствует сигнал ОН-группы, сигнал протона Н-5 бензольного кольца смещен в сильное поле, а сигналы протонов Н-4 и Н-3 пиридинового цикла в слабое поле по сравнению с сигналами лиганда **3.25** (рис. 4.3).

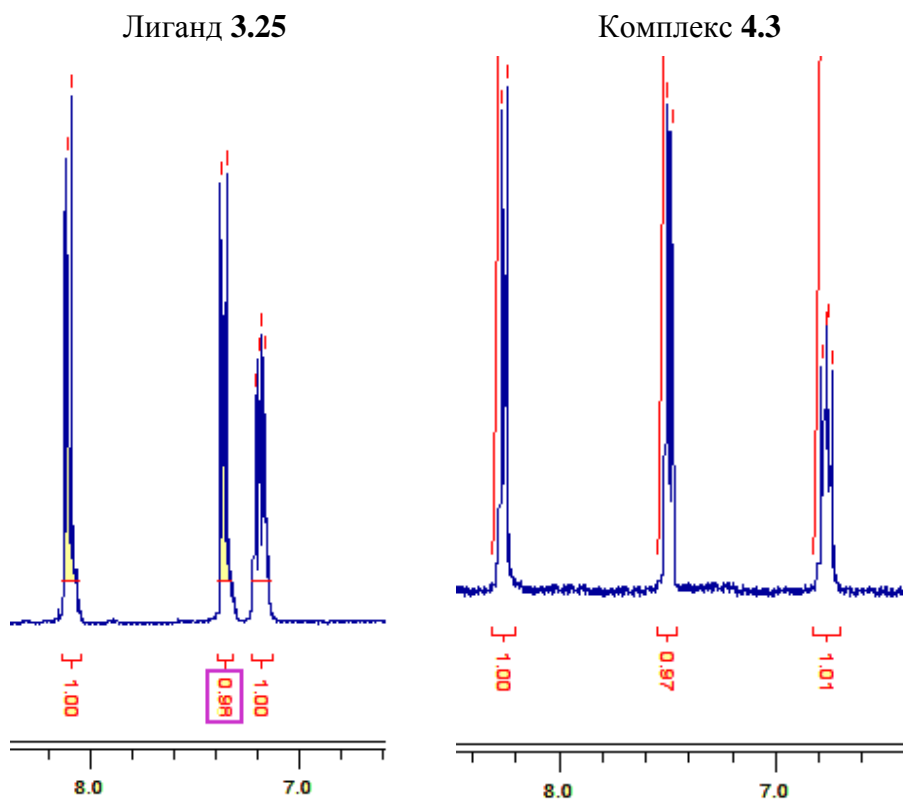
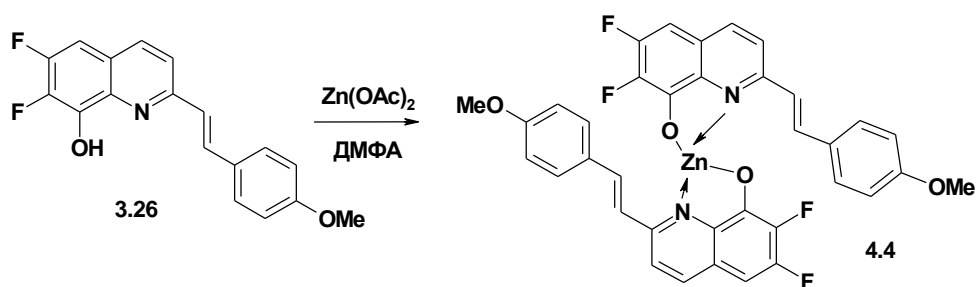


Рис. 4.3. Сигналы протонов Н-3, Н-4 и Н-5 в спектрах ЯМР ^1H 2-метил-6,7-дифтор-8-гидроксихинолина **3.25** и его цинкового комплекса **4.3**.

Комплекс Zn (II) **4.4** получен взаимодействием гидроксистирилхинолина **3.26** с ацетатом цинка в соотношении 2:1 при нагревании в диметилформамиде (схема 4.3).

Схема 4.3



Спектры ЯМР ^1H комплекса **4.4** характеризуется отсутствием сигналов ОН-группы, смещением сигналов протонов H^4 и H^3 пиридинового цикла в слабое поле по сравнению с сигналами соответствующих лигандов, а также смещением сигнала протона бензотриазола H^5 в сильное поле для лиганда **3.26** (рис. 4.4). Сигнал атома F^7 комплекса **4.4** смещен в сильное поле относительно его лиганда **3.26** (-159.05 м.д для **3.26** и -163.33 м.д для **4.4**).

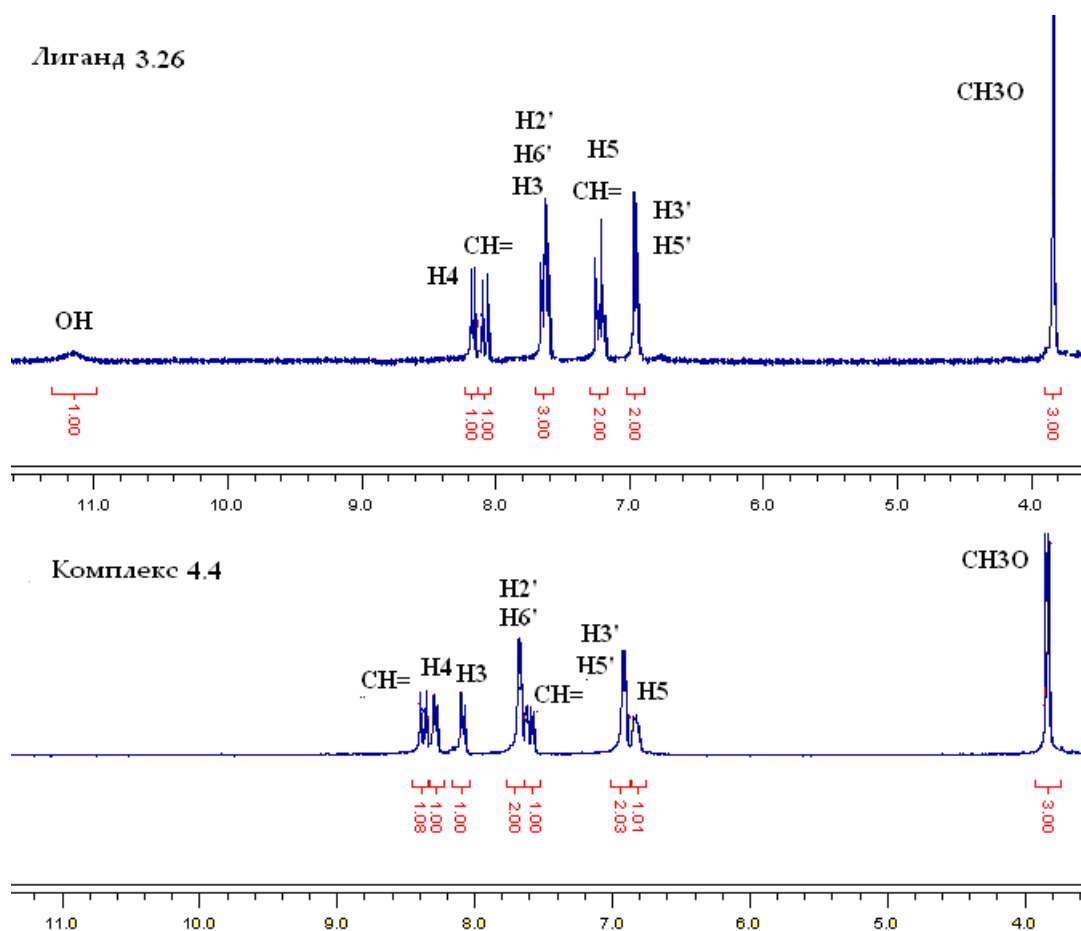
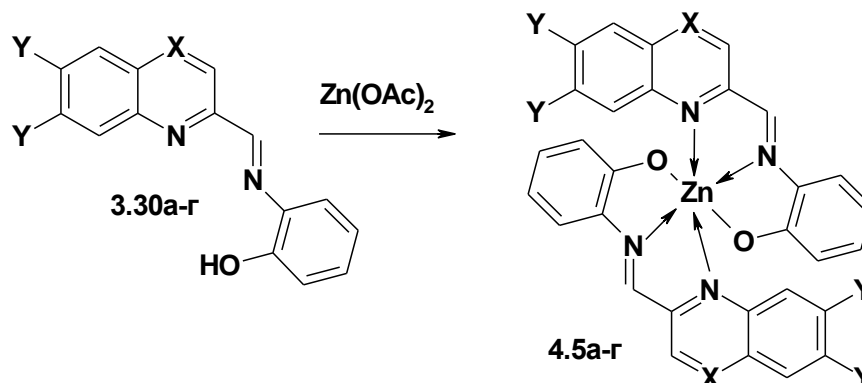


Рис. 4.4. Сигналы в спектрах ЯМР ^1H (в DMSO-d_6) лиганда **3.26** и комплекса Zn (II) **4.4**.

Обработка азометинов **3.30a-г** ацетатом цинка в метаноле привела к образованию комплексов Zn (II) **4.5a-г** (схема 4.4).

Схема 4.4



3.30, 4.5: X = CH, Y = H (**a**), F (**б**); X = N, Y = H (**в**), F (**г**).

В спектре ЯМР ^1H комплексов **4.5a-г** отсутствует сигнал ОН-группы, для дифторпроизводных **4.5б,г** наблюдается смещение сигналов протонов Н-8 в слабое поле (для нефторированных **4.5a,в** – в сильное поле) по сравнению с сигналами соответствующих лигандов **3.30**. Отмечено смещение сигнала группы CH=N комплексов **4.5a-г** в слабое поле, а также смещение сигналов протонов Н-6' для **4.4a-г**, и Н-3' для **4.5a,б,г** в сильное поле по сравнению с сигналами **4.30**.

Структура цинкового комплекса **4.5a** подтверждена данными РСА (на рис. 4.5 показана принятая в структурном эксперименте нумерация атомов). Согласно данным РСА, выращенное из ДМФА соединение кристаллизуется в виде сольвата состава **4.5a**:ДМФА 1:2. Молекула комплекса располагается в частной позиции на оси вращения, центральный атом координирует вокруг себя 2 тридентатных лиганда. Молекула лиганда замыкает 2 пятичленных хелатных цикла. Тип координации центрального атома – искажённый октаэдр, при этом длины связей Zn(1)-O(1) и Zn(1)-N(2) сопоставимы (2.074(2) и 2.087(2) Å соответственно), длина связи Zn(1)-N(1) значительно больше (2.346(2) Å), что может объясняться взаимным отталкиванием протона при C(9) и атомов второго лиганда, вызывающее общее удаление хинолинового фрагмента от его плоскости. При этом плоскости лигандов располагаются друг относительно друга практически перпендикулярно (с отклонением менее 1°).

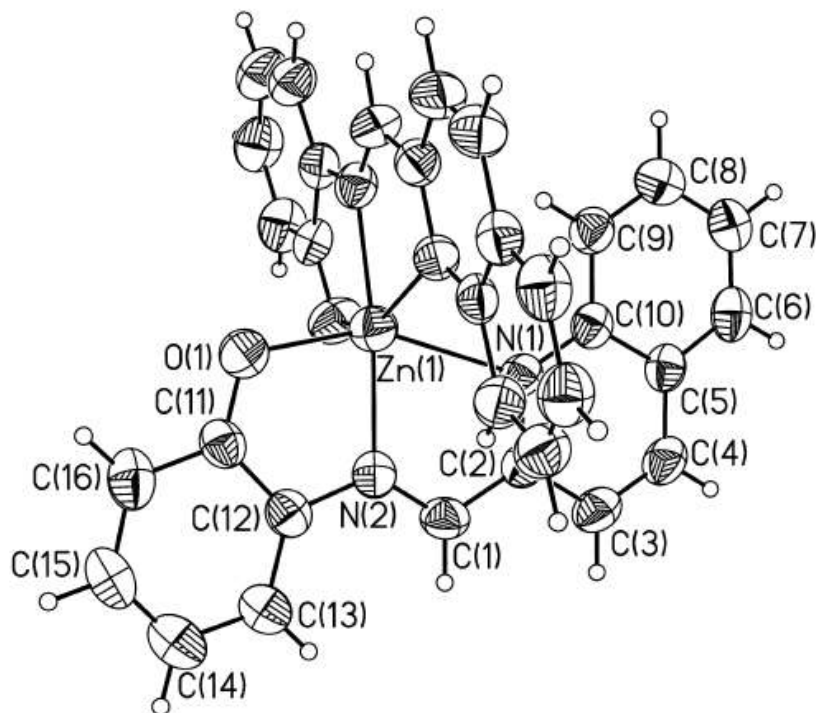
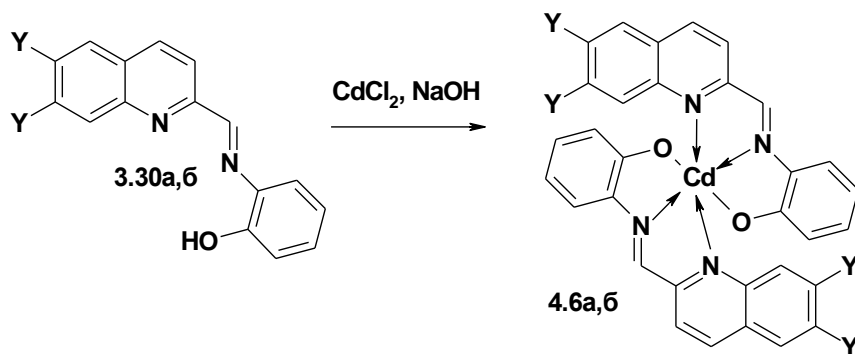


Рис. 4.5. Структура соединения **4.5a**. Пронумерованы кристаллографически независимые неводородные атомы.

Комплексы Cd(II) **4.6a,б** были получены при нагревании лигандов **3.30a,б** с хлоридом кадмия в присутствии гидроксида натрия (схема 4.5). В спектрах ЯМР ^1H комплексов **4.6a,б** отсутствуют сигналы OH-группы, а химические сдвиги протонов близки к значениям соответствующих сигналов цинковых комплексов **4.5a,б**.

Схема 4.5

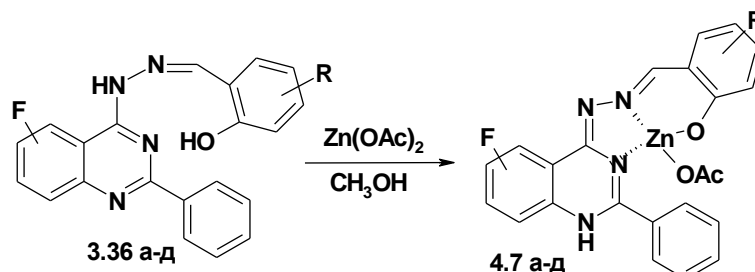


3.30, 4.6: Y = H (**a**), F (**b**).

Координационные соединения **4.7a-д** получены взаимодействием гидразонов **3.36a-д** с ацетатом цинка в метаноле при нагревании (схема 4.6). Спектры ЯМР ^1H комплексов **4.7a-д** характеризуются мультиплетами ароматических протонов и синглетами $\text{CH}=\text{N}$ -

групп, сигналы OH отсутствуют, сигналы NH смещаются в слабое поле, в масс-спектрах хелатных соединений **4.7а-д** проявляется пик [лиганд **3.36** – 2H + Zn], данные элементного анализа согласуются со структурой **4.7**.

Схема 4.6



5-монофторпроизводные **3.36**, **4.7**: R= H (**а**), 4-ОН (**б**), 3,5-диBr (**в**).

6,7-дифторпроизводные **3.36**, **4.7**: R = H (**г**), 5-NO₂ (**д**).

Согласно данным РСА, соединение **4.7в** кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе в виде координационного полимера с ацетатными мостиками в форме сольвата с двумя молекулами ДМФА. Атом цинка пентакоординирован, тип координации – искаженная тригональная бипирамида, в которой однозарядный хиназолиновый лиганд занимает обе вершины и один из углов основания. Фенильный заместитель хиназолина развернут относительно плоскости гетероцикла под углом 55.5°. Координационное окружение атома цинка приводится на рис. 4.6, фрагмент молекулярной упаковки – на рис. 4.7.

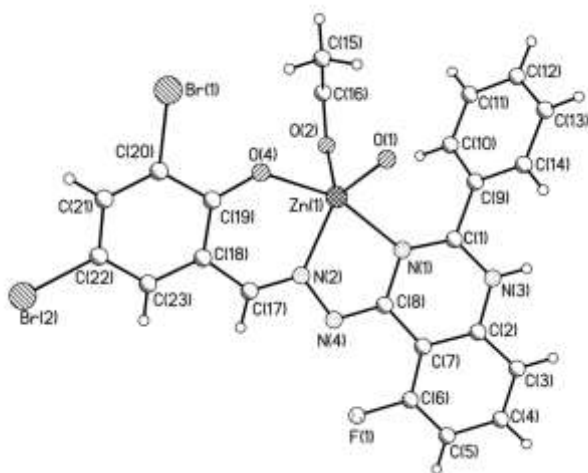


Рис. 4.6. Координация атома цинка
в комплексе **4.7в**

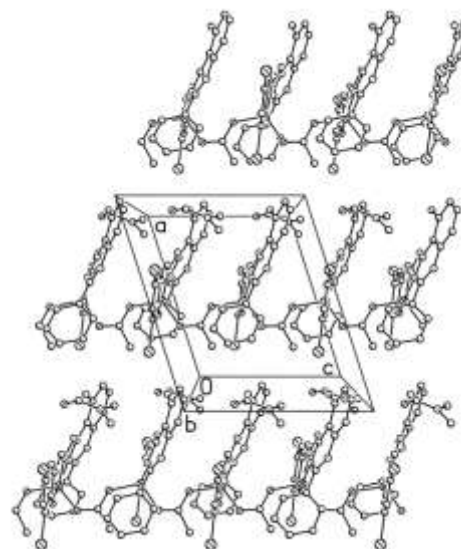


Рис. 4.7. Фрагмент молекулярной
упаковки комплекса **4.7в**.

Гидразоны **3.36** и их комплексы **3.7** в растворе ацетонитрила при комнатной температуре проявляют синюю или зеленую фотолюминесценцию с максимумом испускания в области 465-549 нм. Переход от гидразонов **3.36** к комплексам Zn(II) **4.7** приводит к синему сдвигу максимума полосы эмиссии на 3-41 нм (табл. 4.1). Возможно, механизм люминесценции **3.36** подобен другим *o*-оксиазометиновым производным, и гипсохромное смещение полосы испускания в комплексах относительно гидразонов обусловлено разрушением при комплексообразовании низкоэнергетических хиноидных форм лигандов. При переходе от лигандов **3.36** к комплексам **4.7** значительно снижается величина Стоксова сдвига и увеличивается квантовый выход, вероятно, в результате возрастания жесткости системы при образовании металлокомплекса.

Таблица 4.1
Данные спектров поглощения и люминесценции соединений **3.36**, **4.7**
и их нефторированных аналогов в ацетонитриле при 293 К

Соед.	Спектр поглощения $\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	Спектр фотолюминесценции, $\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	Стоксов сдвиг $\Delta\lambda$ (нм)	Квантовый выход	Нефторированный аналог			
					Спектр погл. $\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	Спектр ФЛ, $\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\Delta\lambda$ (нм)	Квантовый выход
3.36a	372, 354	530	158	0.003	370, 353	492	122	<0.001
4.7a	443, 418, 399	489	46	0.092	445, 419, 398	489	44	< 0.001
3.36б	377, 362	490	113	<0.001	375, 360	465	90	<0.001
4.7б	444, 418, 397	484	40	0.002	444, 418, 397	484	40	0.015
3.36в	375, 359	537	109	0.003	374, 358	549	175	0.004
4.7в	462, 433, 413	510	48	0.010	461, 436	508	47	0.027
3.36г	371, 356	522	151	<0.001	370, 353	492	122	<0.001
4.7г	448, 422, 401	491	43	0.210	445, 419, 398	489	44	< 0.001
3.36д	495, 468, 368	512	144	0.004	-	-	-	-
4.7д	445, 420	485	40	0.025	-	-	-	-

2.2. Получение металлополимеров

В ходе работы был получен полимер на основе синтезированных соединений, включающий в качестве одного из мономеров фрагмент пиридилазатрифенилена. Для получения одного из мономеров были использованы реакция Соногашира (синтез соединения **4.8**) и снятие триметилсилильной защиты позволили получить ключевой мономер **4.9** для вовлечения в реакцию полимеризации.

В качестве мономерных фрагментов были также использованы пиреноиптицен **4.10** и алкилированный дийодгидрохинон **4.11** (схема 4.8). В условиях реакции Соногашира был получен гибридный полимер **4.12**, имеющий сайты для связывания высокоэнергетичных нитросодержащих соединений (фрагмент пиреноиптицена), а также катионов металлов (фрагмент пиридилзамещенного азатрифенилена).

Схема 4.7

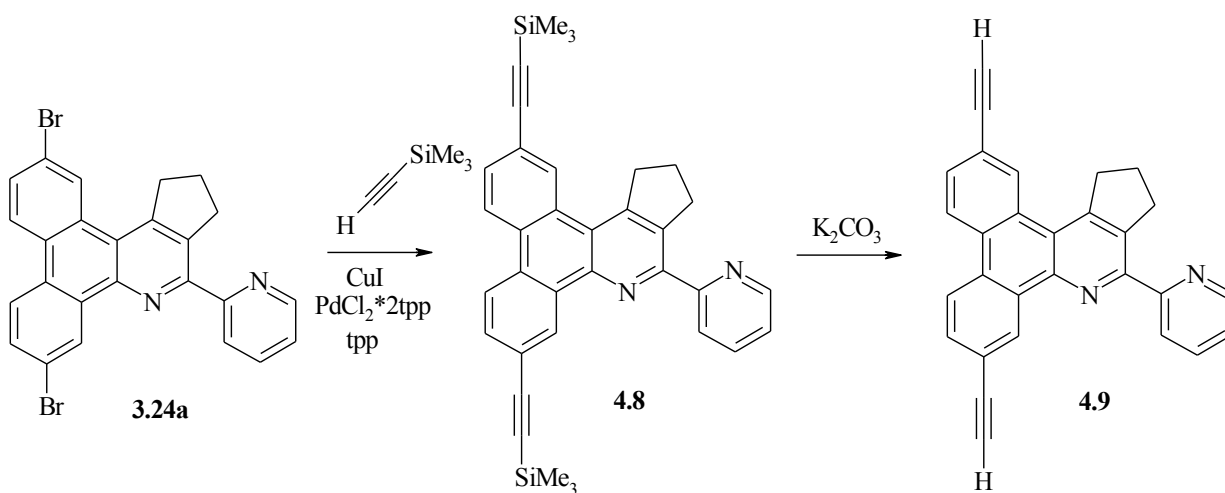
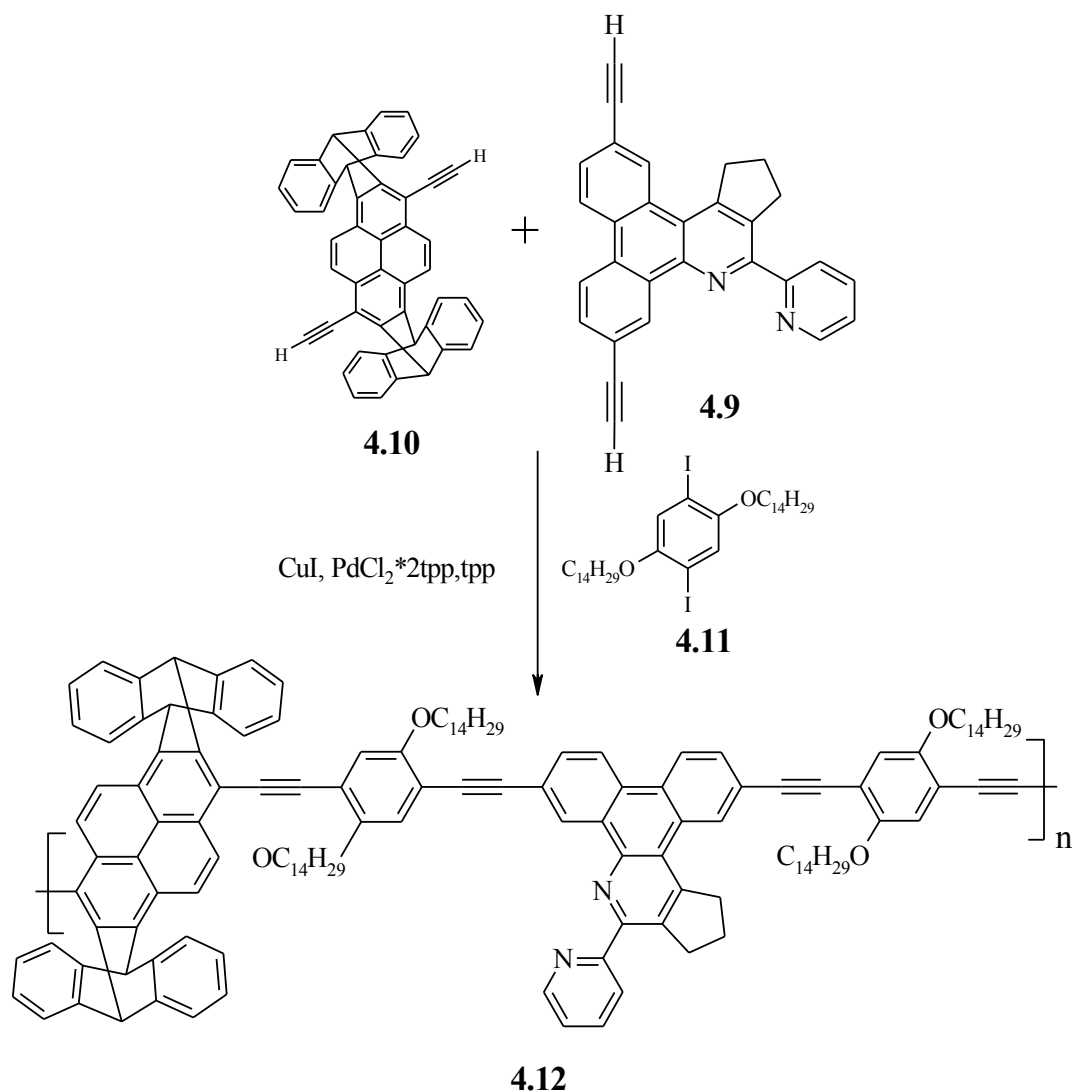


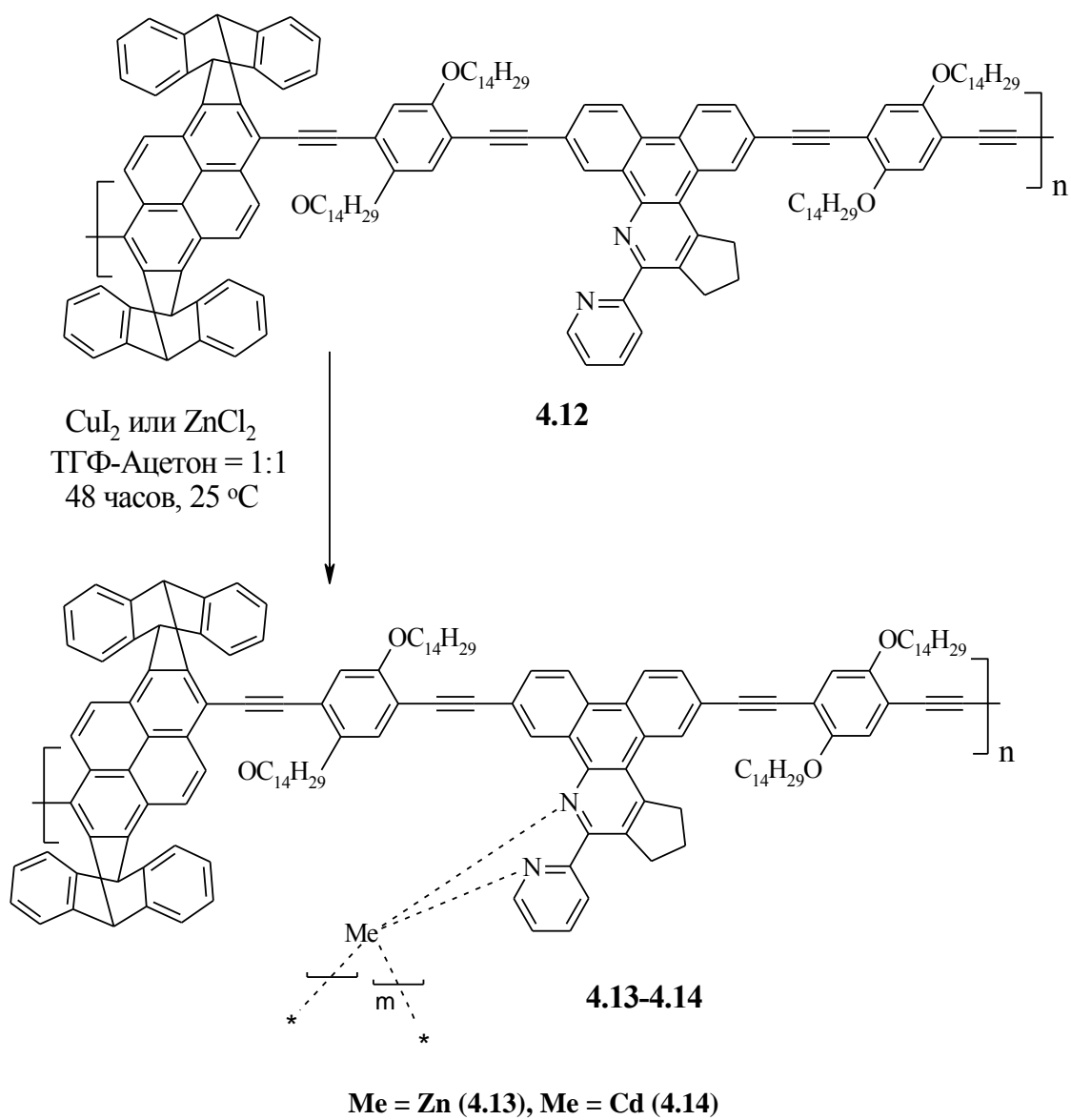
Схема 4.8



Аналогично, мономерным прекурсорам **3.19**, **3.24** полимер **4.12** обладает бипиридиновым фрагментом для комплексования с катионами металлов. Поэтому на дальнейшем этапе работы нами были получены два металлополимера **4.13-4.14**, путем взаимодействия **4.12** с ZnCl_2 и CdI_2 в растворе ТГФ-ацетон = 1:1 при комнатной температуре. Комплексообразование должно вызывать понижение растворимости образующегося металлокомплекса и поэтому выпавшие в результате реакции осадки были охарактеризованы нами как металлополимеры. Причем, по видимому в случае катиона цинка имеет место образование моно-бипиридинового комплекса, который удалось охарактеризовать при помощи спектроскопии ЯМР ^1H и флуоресцентной спектроскопии. Так в спектре ЯМР ^1H полученного Zn содержащего металлополимера **4.13** наблюдается уширение сигналов резонанса протонов характеристических фрагментов, а также слабopольное смещение, по-видимому в связи с присутствием электронакцепторного фрагмента Zn^{2+} . Анализ флуоресцентных спектров полимера **4.13**, записанных в растворе

C2H2Cl4 демонстрирует наличие нового флуоресцентного максимума в области 600 нм, что по-видимому связано с образованием нового флуорофора – хелатированного катиона Zn.

Схема 4.8



2.3. Методики получения металлокомплексов и металлополимеров

[PtCl(*I5c*)(DMSO)] (4.1). Тиенилпиридин **3.15c** (200 мг, 0.68 ммоль) растворяют в уксусной кислоте (30 мл), добавляют раствор $K_2[PtCl_4]$ (280 мг, 0.68 ммоль) в воде (5 мл) и перемешивают полученную смесь при кипении в течение 10 ч в атмосфере аргона. Осадок интермедиата отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, сушат и суспендируют в ДМСО (2 мл). Реакционную массу кипятят в течение 5 мин, охлаждают до комнатной температуры и добавляют воду (15 мл). Образующийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат в вакууме и растворяют в хлороформе (10 мл). Нерастворившуюся часть отфильтровывают, хлороформ из фильтрата упаривают при пониженном давлении. Полученный продукт используют на дальнейшей стадии без дополнительной очистки. Выход 49%. Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.22 (2H, м, $CH_2CH_2CH_2$), 3.16 (4H, м, $CH_2CH_2CH_2$), 3.63 (6H, с, DMSO), 3.81 (2H, уш. с., NH_2), 6.72 (2H, м, H-2'',4''), 6.80 (1H, м, H-6''), 7.22 (1H, дд, 3J 7.6, H-5''), 7.48 (1H, д, 3J 5.2, H-5'), 7.73 (1H, д, 3J 5.2, H-4'), 9.20 (1H, с, H-6).

[Pt(acac)(*I5c*)] (4.2). Смесь комплекса **4.1** (170 мг, 0.28 ммоль), моногидрата ацетилацетоната натрия (400 мг, 2.8 ммоль) суспендируют в ацетоне (50 мл). Полученную смесь кипятят в течение 12 ч. Ацетон отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией ($R_f = 0.35$, дихлорметан). Выход 50%. Т. пл. > 250 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.96 и 1.97 (оба 3H, с, acac), 2.20 (2H, м, $CH_2CH_2CH_2$), 3.09 (2H, т, 3J 7.4, $CH_2CH_2CH_2C_3$), 3.21 (2H, т, 3J 7.4, $CH_2CH_2CH_2C_3$), 3.78 (2H, уш. с., NH_2), 5.47 (1H, с, acac), 6.72 (1H, м, H-4''), 6.75 (1H, дд, 4J 1.8, H-2''), 7.24 (2H, м, H-6'',5'), 7.58 (1H, д, 3J 4.8, H-4'), 8.65 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 24.8, 26.7, 28.2, 31.7, 33.0, 100.0, 102.4, 114.5, 114.9, 118.7, 128.3, 129.6, 129.8, 133.3, 138.1, 138.5, 142.2, 144.7, 146.8, 154.9, 158.0, 183.7, 185.3. Масс-спектр (ESI-MS), m/z (I_{rel} (%)), найдено: 583.11 (1.89), 584.11 (0.58), 585.11 (77), 586.11 (100), 587.11 (85), 588.11 (22), 589.11 (22), 590.12 (5.4) ($M+H$)⁺; рассчитано: 583.11 (1.84), 584.11 (0.49), 585.11 (77), 586.11 (100), 587.11 (87), 588.11 (24), 589.11 (23), 590.12 (5.7). Найдено, %: C 46.84; H 3.83; N 4.55. $C_{23}H_{22}N_2O_2PtS$. Вычислено, %: C 47.18; H 3.79; N 4.78.

Комплекс Zn (II) (*E*)-2-[2-(4-метоксифенил)винил]-6,7-дифтор-8-гидрокси-хинолина (4.4). К раствору 0.1 г (0.4 ммоль) хинолина **3.26** в 20 мл диметилформамида добавляли 0.04 г (0.2 ммоль) ацетата цинка двухводного в 3 мл воды, реакционную массу кипятили 6 ч, выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой. Выход 0.1 г (45 %), т. пл. >300 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., *J*/Гц: 3.83 с (3H, CH_3O), 6.83 д.д (1H, H^5 , *J* 7.9), 6.92 д (2H, H^3 , H^5 , *J* 8.2), 7.60 д (1H, $CH=$, *J* 16.5), 7.67 д (2H, $H^{2'}$, $H^{6'}$, *J* 8.2), 8.09 д (1H, H^3 , *J*

8.6), 8.29 д (1H, H⁴, *J* 8.5), 8.37 д (1H, CH=, *J* 16.5). Спектр ЯМР ¹⁹F, (DMSO-d₆), δ, м. д., *J*/Гц: -163.33 д (F⁷, *J* 21.1), -134.12 д (F⁶, *J* 21.1). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1600.86, 1556.89, 1514.77, 1504.07, 1477.15, 1436.13, 1418.60, 1377.60, 1362.11, 1239.68, 1172.02, 1101.84, 1006.84, 962.55 (транс CH=CH), 832.48, 720.76, 585.02. Найдено, %: С 62.70; Н 3.50; N 4.05. С₃₆H₂₄F₄N₂O₄Zn. Вычислено, %: С 62.67; Н 3.51; N 4.06, Zn 9.47. *M* 689.97

Соединение **4.3** синтезировали аналогично.

Комплекс Zn (II) 2-метил-6,7-дифтор-8-гидроксихинолина (4.3). Выход 86 %, т. пл. > 300 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., *J*/Гц: 3.00 с (3H, CH₃); 6.76 д.д (1H, H⁵, ³*J* 11.0, ⁴*J* 7.3); 7.49 д (1H, H³, *J* 8.4); 8.25 д (1H, H⁴, *J* 8.4). Найдено, %: С 53.00; Н 2.70; N 6.15. С₂₀H₁₂F₄N₂O₂Zn. Вычислено, %: С 52.95; Н 2.67; N 6.17, Zn 14.41. *M* 453.69.

Комплекс Zn(II) [2-(6,7-дифторхиноксалин-2-илметил)-амино]фенола (4.5г). К раствору 0.1 г (0.35 ммоль) соединения **3.30г** в 18 мл метанола при перемешивании добавляли 0.035 г (0.19 ммоль) ацетата цинка в 7 мл метанола. Перемешивали при комнатной температуре 48 ч, упаривали реакционную массу, остаток промывали ацетонитрилом и диэтиловым эфиром. Выход 0.05 г (45 %), т. пл. > 300 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 6.44 (1H, м, H-4'), 6.69 (1H, м, H-6'), 7.12 (1H, м, H-5'), 7.60 (1H, м, H-3'), 8.08 (1H, м, H-5), 8.37 (1H, м, H-8), 9.17 (1H, с, H-3), 9.36 (1H, с, CH=N). Найдено, %: С 56.90; Н 3.21; N 13.25. С₃₀H₁₆F₄N₆O₂Zn. Вычислено, %: С 56.88; Н 3.16; N 13.26.

Соединения **4.5а-в** синтезировали аналогично.

Комплекс Zn(II) [2-(хинолин-2-илметил)-амино]фенола (4.5а): выход 81 %, т. пл. > 300 °С. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 6.31 (1H, м, H-6'), 6.36 (1H, м, H-4'), 6.98 (1H, м, H-5'), 7.42 (2H, м, H-6, H-7), 7.58 (1H, м, H-5), 7.78 (1H, м, H-3'), 7.89 (1H, м, H-8), 8.09 (1H, д, H-3, *J* 8.5), 8.56 (1H, д, H-4, *J* 8.5), 9.31 (1H, с, CH=N). Найдено, %: С 68.58; Н 3.92; N 10.08. С₃₂H₂₂N₄O₂Zn. Вычислено, %: С 68.64; Н 3.96; N 10.01.

Комплекс Zn(II) [2-(6,7-дифторхинолин-2-илметил)-амино]фенола (4.5б): выход 73%, т. пл. > 300 °С. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д., КССВ, Гц: 6.36-6.43 (3H, м, 2H-6', H-4'), 6.02 (1H, м, H-4'), 7.02-7.11 (2H, м, 2H-5'), 7.26-7.31 (1H, м, H-3'), 7.56 (1H, д, H-3, *J* 9.6), 7.79 (1H, д, H-3, *J* 8.6), 7.97 (2H, м, 2H-5), 8.05-8.18 (2H, м, 2H-8), 8.39-8.44 (1H, м, H-3'), 8.61 (1H, д, H-4, *J* 9.6), 8.64 (1H, д, H-4, *J* 8.6), 9.02 (1H, с, CH=N), 9.39 (1H, с, CH=N). Найдено, %: С 60.79; Н 2.83; N 8.93. С₃₂H₁₈F₄N₄O₂Zn. Вычислено, %: С 60.83; Н 2.87; N 8.87.

Комплекс Zn(II) [2-(хиноксалин-2-илметил)-амино]фенола (4.5в): выход 77%, т. пл. > 300 °С. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 6.40 (1H, м, H-6'), 6.45 (1H, м, H-4'), 7.05 (1H, м, H-5'), 7.50 (1H, м, H-3'), 7.56 (1H, м, H-8), 7.69 (1H, м, H-7), 7.82 (1H, м, H-

5), 8.01 (1H, м, Н-6), 9.44 (1H, с, Н-3), 9.48 (1H, с, CH=N). Найдено, %: С 64.09; Н 3.55; N 15.01. $C_{30}H_{20}N_6O_2Zn$. Вычислено, %: С 64.13; Н 3.59; N 14.96.

Комплекс Cd(II) [2-(хинолин-2-илметилен)амино]фенола (4.6a). К раствору 0.15 г (0.6 ммоль) соединения **3.30a** в 20 мл этанола добавляли раствор 0.024 г (0.6 ммоль) гидроксида натрия в 2 мл воды. К полученному ярко-оранжевому раствору добавляли раствор 0.055 г (0.3 ммоль) хлорида кадмия в 3 мл воды. Образовавшуюся реакцию массу фиолетового цвета кипятили в течение 3 ч, отфильтровывали в горячем состоянии, осадок промывали ацетонитрилом (7 мл). Выход 0.157 г (86%), т. пл. > 300 °С. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 6.33 (2H, м, Н-4', Н-6'), 6.97 (1H, м, Н-5'), 7.43 (2H, м, Н-6, Н-7), 7.58 (1H, м, Н-5), 7.70 (1H, м, Н-3'), 7.92 (1H, м, Н-8), 8.07 (1H, д, Н-3, J 8.2), 8.61 (1H, д, Н-4, J 8.2), 9.27 (1H, с, CH=N). Найдено, %: С 63.27; Н 3.60; N 9.27. $C_{32}H_{22}CdN_4O_2$. Вычислено, %: С 63.33; Н 3.65; N 9.23.

Соединение **4.6b** синтезировали аналогично.

Комплекс Cd(II) [2-(6,7-дифторхинолин-2-илметилен)-амино]фенола (4.6b): выход 83%, т. пл. > 300 °С. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д., КССВ, Гц: 6.39 (2H, м, Н-6', Н-4'), 7.05 (1H, м, Н-5'), 7.38 (1H, м, Н-3'), 7.77 (1H, м, Н-3), 7.05 (1H, м, Н-5), 8.10 (1H, м, Н-8), 8.66 (1H, м, Н-4), 9.35 (1H, с, CH=N). Найдено, %: С 56.55; Н 2.63; N 8.30. $C_{32}H_{18}CdF_4N_4O_2$. Вычислено, %: С 56.61; Н 2.67; N 8.25.

2-[(2-Фенил-5-фторхиназолин-4-илиден)гидразонометил]фенилоксицинк(II) ацетат (4.7a). К суспензии 0.20 г (0.56 ммоль) гидразона **3.36a** в 20 мл метанола добавляли при перемешивании 0.05 г (1.25 ммоль) гидроксида калия, затем 0.2 г (1.08 ммоль) ацетата цинка. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 2 суток, затем осадок **3.97a** отфильтровывали, промывали водой и сушили под вакуумом. Выход 0.23 г (82%), т. пл. > 320 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., J /Гц: 1.79 с (3H, CH_3CO), 6.93 т (1H, $H^{5''}$, 3J 7.5), 7.02 д (1H, $H^{3''}$, 3J 8.0), 7.25-7.35 м (2H, H^6 , $H^{4''}$), 7.44 д.д. (1H, $H^{6''}$, 3J 7.3, 4J 1.5), 7.54 м (3H, $H^{3'}$, $H^{4'}$, $H^{5'}$), 7.69 д (1H, H^8 , 3J 8.2), 7.79 м (1H, H^7), 8.54 м (2H, $H^{2'}$, $H^{6'}$), 8.88 с (1H, CH=N), 12.0-12.1 уш.с (1H, NH). Масс-спектр m/z , ($I_{отн.}$, %): 421 $[M-NOAc]^+$ (100%). Найдено, %: С 57.32, Н 3.33, N 11.54. $C_{23}H_{17}FN_4O_3Zn$. Вычислено, %: С 57.38, Н 3.54, N 11.64.

Хелатные соединения **4.7b-d** синтезировали аналогично.

4-Гидрокси-2-[(2-фенил-5-фторхиназолин-4-илиден)-гидразонометил]фенилоксицинк(II) ацетат (4.7b). Выход 77%, т. пл. > 300 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.18 с (3H, CH_3CO), 6.05 м (1H, $H^{4''}$), 6.10-6.20 м (1H, $H^{3''}$), 6.96 м (1H, $H^{5''}$), 7.02 м (1H, H^6), 7.18 м (3H, Ph), 7.30-7.40 м (1H, H^8), 7.43 м (1H, H^7), 7.91 м (2H, $H^{2'}$, $H^{6'}$), 8.45 с (1H, CH=N), 9.6 уш. с (1H, OH), 12.0-13.0 уш. с (1H, NH). Масс-спектр m/z , ($I_{отн.}$, %): 437

$[\text{M}-\text{HOAc}]^+$ (100%). Найдено, %: С 55.55, Н 3.41, N 11.32. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{FN}_4\text{O}_4\text{Zn}$. Вычислено, %: С 55.53, Н 3.40, N 11.26.

3,5-Дибром-2-[(2-фенил-5-фторхиназолин-4-илиден)гидразонометил]фенил-оксидоцинк(II) ацетат (4.7в). Выход 74%, т. пл. $>330^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д., $J/\text{Гц}$: 1.84 с (3H, CH_3CO), 6.87 д.д. (1H, H^6 , $^3J_{\text{HF}}$ 10.4, 4J 8.4), 7.14 д (1H, H^8 , 3J 8.1), 7.35 д (1H, $\text{H}^{4''}$, 3J 1.9), 7.40 м (4H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{4'}$, $\text{H}^{5'}$, H^7), 7.46 д (1H, $\text{H}^{6''}$, 3J 1.9), 7.86 м (2H, $\text{H}^{2'}$, $\text{H}^{6'}$), 8.45 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.0-13.0 уш. с (1H, NH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): 579 $[\text{M}-\text{HOAc}]^+$ (100%). Найдено, %: С 43.21, Н 2.28, N 8.73. $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{FN}_4\text{O}_3\text{Zn}$. Вычислено, %: С 43.19, Н 2.34, N 8.76.

2-[(2-Фенил-6,7-дифторхиназолин-4-илиден)гидразонометил]фенилоксидо-цинк(II)ацетат (4.7г). Выход 83%, т. пл. $>340^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 2.53 с (3H, CH_3CO), 6.42 м (1H, $\text{H}^{5''}$), 6.57 м (1H, $\text{H}^{3''}$), 7.03 м (1H, $\text{H}^{4''}$), 7.12 м (1H, H^5), 7.19 м (1H, $\text{H}^{6''}$), 7.40 м (3H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{4'}$, $\text{H}^{5'}$), 7.87 м (2H, $\text{H}^{2'}$, $\text{H}^{6'}$), 7.96 м (1H, H^8), 8.42 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.0-13.0 уш. с (1H, NH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): 439 $[\text{M}-\text{HOAc}]^+$ (100%). Найдено, %: С 55.33, Н 3.18, N 11.27. $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{Zn}$. Вычислено, %: С 55.31, Н 3.20, N 11.22.

6-Нитро-2-[(2-фенил-6,7-дифторхиназолин-4-илиден)-гидразонометил]фенил-оксидоцинк(II) ацетат (4.7д). Выход 85 %, т. пл. $>320^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 2.54 с (3H, CH_3CO), 6.60 м (1H, $\text{H}^{3''}$), 7.27 м (1H, H^5), 7.43 м (3H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{4'}$, $\text{H}^{5'}$), 7.87 м (2H, $\text{H}^{2'}$, $\text{H}^{6'}$), 7.95 м (1H, $\text{H}^{4''}$), 8.01 м (1H, $\text{H}^{6''}$), 8.24 м (1H, H^8), 8.57 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.0-13.0 уш. с (1H, NH). Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): 484 $[\text{M}-\text{HOAc}]^+$ (100%). Найдено, %: С 50.74, Н 2.71, N 12.91. $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}_5\text{O}_5\text{Zn}$. Вычислено, %: С 50.73, Н 2.75, N 12.86.

10-(Пиридин-2-ил)-2,7-триметилсилилэтинил-12,13-дигидро-11Н-дibenzo[*f,h*]циклопента[*c*]хинолин (4.8). Смесь дибромоазатрифенилена **3.24a** (400 мг, 0.79 ммоль), триметилсилилацетилен (0.44 мл, 3.17 ммоль), CuI (3.8 мг, 0.02 ммоль), $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{tprr}$ (14 мг, 0.02 ммоль), трифенилфосфина (10.4 мг, 0.04 ммоль) и диизопропиламина (25 мл) перемешивают при 65°C в течение 12 ч. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 230 мг (0.43 ммоль, 54 %). Т. пл. $162-164^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.33 (18H, с, SiMe_3), 2.29 (2H, м, ArCH_2CH_2), 3.62 (2H, т, 3J 7.6, C_3CH_2), 3.76 (2H, т, 3J 7.6, C_3CH_2), 7.37 (1H, м, $\text{H}-5'$), 7.76 (2H, м), 7.97 (1H, ддд, 3J 7.5, 7.5, 4J 1.8, $\text{H}-4'$), 8.46 (1H, м), 8.56 (1H, м), 8.66 (1H, м), 8.73 (1H, м), 8.76 (1H, дд, $^3J = 4.9$, $^4J = 1.8$, $\text{H}-6$), 9.55 (1H, м). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.1 (уш.), 0.2 (уш.), 26.0, 33.2, 37.2, 95.2, 95.4, 105.5, 105.8, 121.6, 122.2, 122.6, 122.6, 123.1, 123.4, 123.9, 129.7, 129.9, 130.1, 130.3, 130.4, 131.2, 131.5, 131.6, 136.5,

139.5, 144.2, 148.5, 150.7, 152.0, 158.5. Найдено, %: С 80.12; Н 6.36; N 2.39. $C_{36}H_{35}NSi_2$. Вычислено, %: С 80.39; Н 6.56; N 2.60.

10-(Пиридин-2-ил)-2,7-этинил-12,13-дигидро-11Н-дibenзо[*f,h*]циклопента[*c*]-хинолин (4.9). Дитриметилсилилэтинилазатрифенилен **4.8** (200 мг, 0.37 ммоль) растворяют в смеси метанол-ТГФ (1:1, 60 мл), добавляют карбонат калия (205 мг, 1.48 ммоль) и перемешивают полученную смесь в течение 12 ч в атмосфере аргона. Растворители отгоняют при пониженном давлении, остаток обрабатывают водой (50 мл), продукт экстрагируют хлористым метиленом (3 x 50 мл). Экстракт сушат безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют при пониженном давлении. Продукт был использован для получения полимера без дополнительной очистки. Выход 140 мг (0.35 ммоль, 96%). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.25 (2H, м, $ArCH_2CH_2$), 3.24 (1H, с, этинил), 3.26 (1H, с, этинил), 3.61 (2H, т, 3J 7.6, $C3CH_2$), 3.69 (2H, т, 3J 7.6, $C3CH_2$), 7.36 (1H, м, H-5'), 7.75 (2H, м), 7.94 (1H, ддд, 3J 7.5, 7.5, 4J 1.8, H-4'), 8.44 (1H, м), 8.54 (1H, м), 8.65 (1H, м), 8.74 (2H, м), 9.56 (1H, м). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{rel}, %): 394 [*M*]⁺ (100).

Полимер 4.12. Смесь диэтинилпентиптицена **4.10** (92 мг, 0.15 ммоль), 1,4-дибром-2,5-дидодецилоксибензола **4.11** [209] (213 мг, 0.30 ммоль), диэтинилазатрифенилена **4.9** (60 мг, 0.15 ммоль), CuI (36 мг, 0.19 ммоль), трифенилфосфина (16 мг, 0.06 ммоль), $PdCl_2 \cdot 2tpp$ (21 мг, 0.03 ммоль), толуола (2 мл) и диизопропиламина (10 мл) перемешивают в атмосфере аргона при 60 °С в течение 72 часов. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток растворяют в дихлорметане и пропускают через короткую колонку с силикагелем. Раствор упаривают, продукт осаждают метанолом. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.15 г. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 0.87 (12H, м, CH_2CH_3), 1.02-2.39 (96H, м, CH_2 (алиф.)), 3.93 (10H, м, цикlopентеновый фрагмент, OCH_2), 4.04 (4H, уш. с., OCH_2), 6.49 (4H, уш. с., антранил (sp^3)), 6.81 (4H, уш. с., аром. протоны остатка гидрохинона), 7.03 (8H, уш. с., антранил), 7.31-7.95 (16H, уш. с., аром.), 8.45-8.94 (6H, уш. с., пирен+ру).

Zn-металлокомплекс полимера 4.12 – металлополимер 4.13. К 0.05 г полимера 4.12 в растворе сухого свежеперегнанного ТГФ (10 мл) добавляют раствор 0.05 г $ZnCl_2$ в абсолютном ацетоне (10 мл). Раствор перемешивают 48 часов при комнатной температуре. Выпавший бежевый осадок отфильтровывают, промывают водой, сухим охлажденным ацетоном и сушат. Выход 0.015 г. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $C_2D_2Cl_4$), δ , м.

д.: 0.88-0.90 (12H, м), 1.10-2.50 (96H, м, CH₂ (алиф.)), 3.90-4.05 (10H, м, цикlopентеновый фрагмент, OCH₂), 4.10-4.15 (4H, м, OCH₂), 6.49-6.55 (4H, уш. с., антранил (sp³)), 6.83-6.88 (4H, м), 7.05-7.07 (8H, м), 7.34-8.07 (16H, м), 8.50-9.03 (6H, м).

Cd-металлокомплекс полимера 4.12 – металлополимер 4.14. Получен аналогично **4.13** путем взаимодействия 4.12 в растворе сухого свежеперегнанного ТГФ (10 мл) с 0.1 г CdI₂ в абсолютном ацетоне (10 мл). Получено 0.009 г желто-красного осадка, нерастворимого в органических растворителях.

2.4. Анализ сенсорных характеристик полученных материалов

Полученные лиганды **3.36** и комплексы **4.7** являются полиароматическими системами и обладают достаточно интенсивной фотолюминесценцией. Они также могут быть использованы в качестве эффективных хемосенсоров на нитроароматические соединения. Механизм обнаружения нитросоединений люминесцентными сенсорами, которыми могут служить органические соединения, в частности циклические азины и их металлокомплексы, основан на тушении фотолюминесценции последних вследствие явления переноса энергии от сенсора (донора) к нитросоединению (акцептору) при фотовозбуждении (динамическое тушение) или образовании устойчивого нефлуоресцентного донорно-акцепторного комплекса между сенсором и нитросоединением (статическое тушение). Второй более распространенный механизм тушения возникает при реализации различных типов нековалентных взаимодействий сенсора с нитросоединением (π - π -, Льюисовых взаимодействий).

Эффективность соединений **3.36** и **4.7** в качестве сенсоров оценивали посредством определения интенсивности тушения флуоресценции через расчет значений констант Штерна-Фольмера (констант тушения) (K_a^{SV}) по формуле:

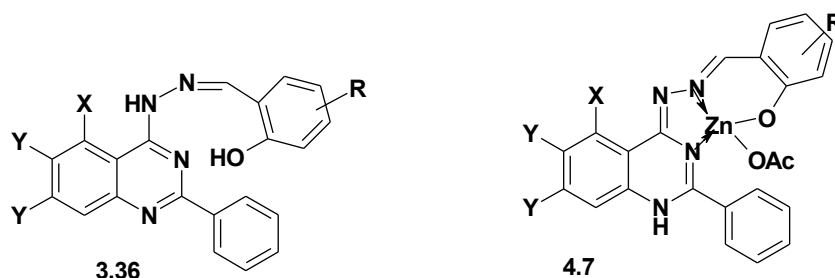
$$F_0/F = 1 + K_a^{SV}[Q],$$

где F_0 , F – интенсивность фотолюминесценции до и после добавления нитросоединения (тушителя), Q – концентрация нитросоединения (тушителя).

В спектре флуоресценции соединений **3.36** (ДМСО, 10^{-6} М, длина волны при возбуждении 275 нм) присутствуют интенсивные пики ($\lambda_{фл}$ от 490 до 530 нм).

Флуоресцентное титрование полученных лигандов **3.36** (10^{-6} М) и комплексов **4.7** (10^{-6} М) раствором ТАТБ (1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол, $5 \cdot 10^{-4}$ М) выявило тушение флуоресценции при значениях констант (тушения) Штерна-Фольмера 1.0 - $5.0 \cdot 10^4$ М⁻¹ (табл. 4.2). Аналогично, при титровании лиганда **3.36a** и комплекса **4.7a** в растворе ТГФ (10^{-6} М) раствором пикриновой кислоты (ПК, $5 \cdot 10^{-4}$ М) также наблюдается интенсивное тушение флуоресценции с константами тушения Штерна-Фольмера K_a^{SV} **3.36a** = $2.0 \cdot 10^4$ М⁻¹, K_a^{SV} **4.7a** = $4.9 \cdot 10^4$ М⁻¹. При регистрации спектров испускания использовали возбуждение в области максимума поглощения. Наиболее вероятен статический тип тушения, связанный с образованием нефлуоресцентного донорно-акцепторного комплекса между соединениями **3.36**, **4.7** и нитроароматическими соединениями.

Таблица 4.2. Данные констант тушения Штерна-Фольмера K_a^{SV} при титрование соединений **3.36** и **4.7** раствором ТАТБ



X = F, Y = H, R = H (**а**), 4-OH (**б**), 3,5-диBr (**в**); X = Y = H, R = H (**г**), 4-OH (**д**), 3,5-диBr (**е**); X = H, Y = F, R = H (**ж**), 5-NO₂ (**з**).

Соед.	Лиганд 3.36 , $K_a^{SV} \cdot 10^4, M^{-1}$	Комплекс 4.7 , $K_a^{SV} \cdot 10^4, M^{-1}$
а	3.19	2.83
в	4.55	-
г	1.79	3.18
е	3.23	3.69
ж	4.15	4.50

* Возбуждение в области максимума поглощения.

Полученные значения констант тушения лежат в пределах значений, опубликованных для наиболее известных сенсоров нитросоединений, что свидетельствует о перспективности поиска эффективных хемосенсоров нитросоединений в данных рядах (в частности, описаны подобные константы титрования для полисилолов $2.9 - 3.4 \cdot 10^4$).

Закономерным является повышение значений констант тушения при переходе от лигандов к металлокомплексам. С одной стороны, это обусловлено повышением квантового выхода при переходе от лиганда к металлокомплексу, с другой стороны, при контакте с нитроароматическим соединением (которое несет в своем составе фрагменты оснований Льюиса – атомы кислорода нитрогрупп) может протекать координирование нитросоединения по хелатированному металлоцентру, интенсифицирующее тушение флуоресценции.

На рис. 4.1, 4.3 изображена зависимость снижения интенсивности люминесценции при добавлении ТАТБ к раствору соединения **3.36г** и **4.7г** с шагом 20 мкл.

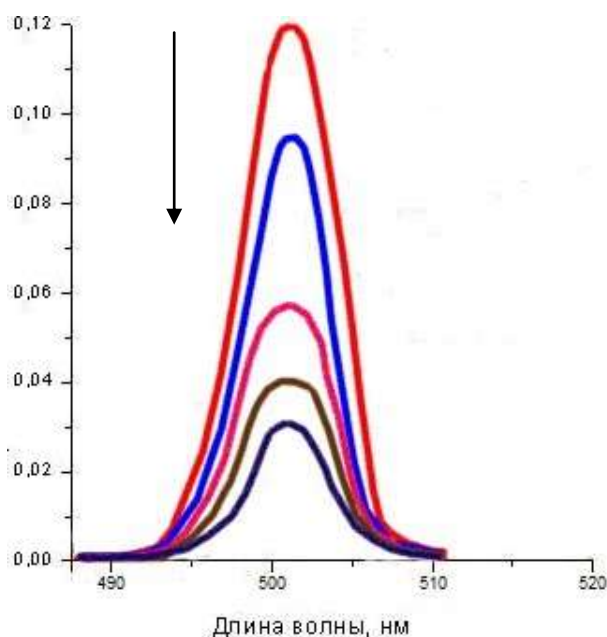


Рис. 4.1. Тушение флуоресценции лиганда **3.36г** в ДМСО в присутствии ТАТБ.
Шаг титрования: 0, 20, 40, 60, 80, 100 мкл.

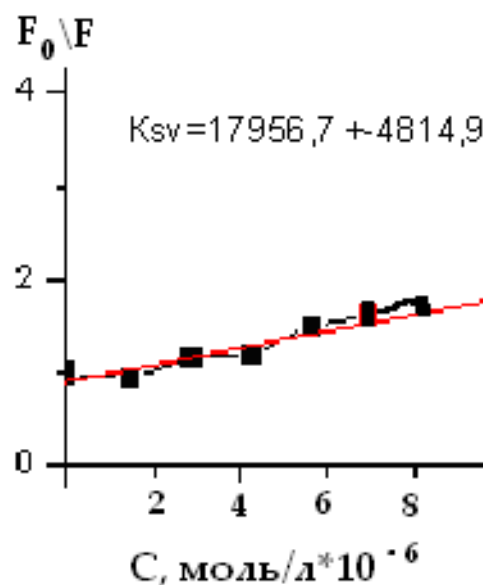


Рис. 4.2. Зависимость изменения интенсивности флуоресценции лиганда **3.36г** от концентрации гасителя ТАТБ.

На рис. 4.2, 4.4 изображена зависимость снижения интенсивности люминесценции соединений **3.36г** и **4.7г** от концентрации гасителя ТАТБ, использованная для расчета константы тушения Штерна-Фольмера K_a^{SV} (статического типа).

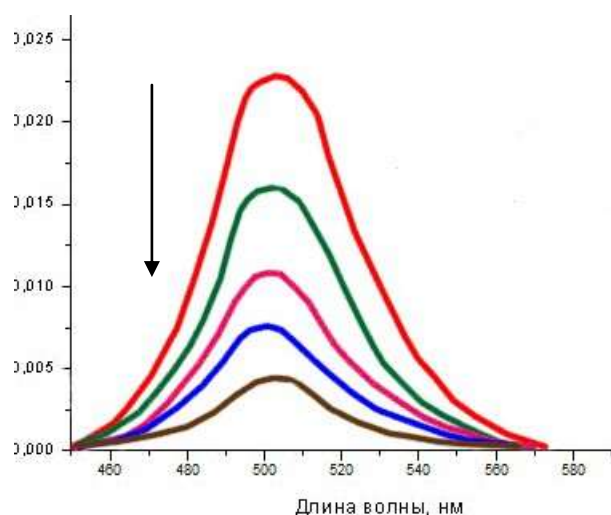


Рис. 4.3. Тушение флуоресценции комплекса **4.7г** в ДМСО в присутствии ТАТБ.

Шаг титрования: 0, 20, 40, 60, 80 мкл.

Поскольку пиридин, хинолин и их азапроизводные широко используются в электролюминесцентных материалах, в перспективе нами рассматривается возможность значительного повышения эффективности и селективности детектирования данных анализов за счет электролюминесцентных методов с применением соединений типа **3.36**, **4.7**.

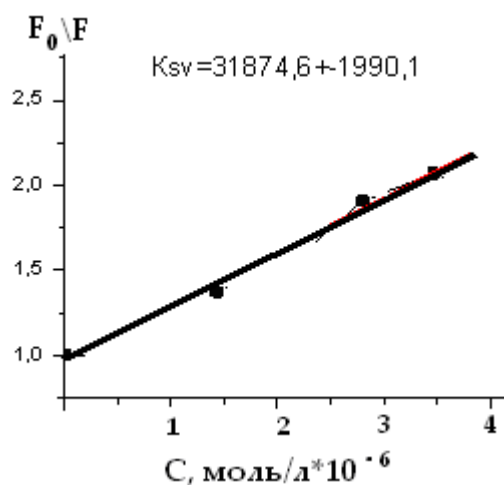
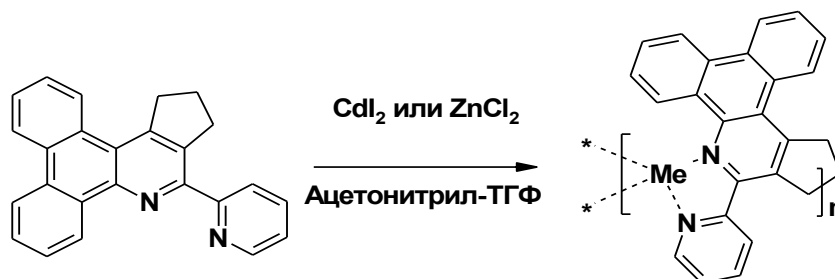


Рис. 4.4. Зависимость изменения интенсивности флуоресценции комплекса **4.7г** от концентрации гасителя ТАТБ.

С целью изучения влияния введения других электрохимических меток (производных циклических азинов и их металлокомплексов) на комплексообразующие свойства хемосенсоров нами было осуществлено флуоресцентное титрование азатрифенилена **3.19** и его металлокомплексов с Zn^{2+} и Cd^{2+} **3.19a-б** в растворах в присутствии нитроароматических и алифатических нитросоединений.

Таблица 4.3. Данные констант тушения Штерна-Фольмера K_a^{SV} при титрование соединений **3.19** растворами нитросоединений



3.19

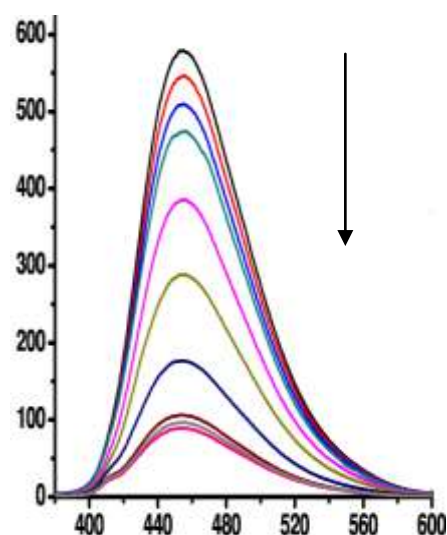
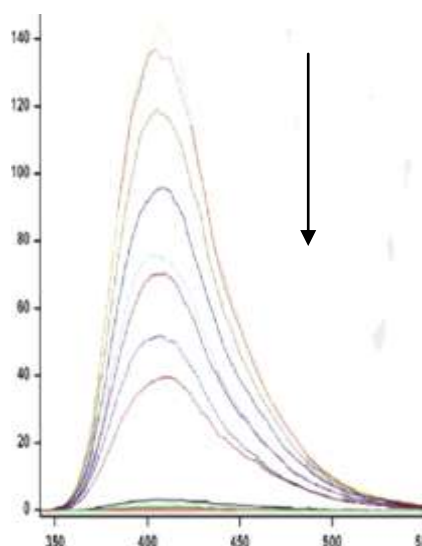
3.19a (Me = Zn), **3.19б** (Me = Cd)

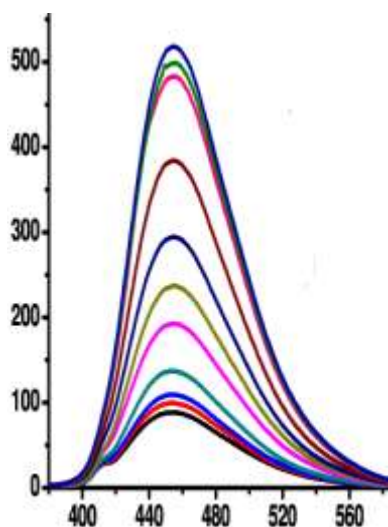
Соед.	Лиганд 3.19 , $K_a^{\text{SV}} \cdot 10^3$, M^{-1}	Комплекс 3.19a , $K_a^{\text{SV}} \cdot 10^3$, M^{-1}	Комплекс 3.19б , $K_a^{\text{SV}} \cdot 10^3$, M^{-1}
НБ	0.49	0.73	0.83
ДНТ	4.55	-	-
ТНТ	0.99	2.28	2.56
ПК	2.23	3.88	4.01
RDX	0.22	0.51	0.66

412

455

475





а)

б)

в)

Рис. 4.5. Тушение флуоресценции лиганда **3.19**(а) Zn-комплекса **3.19а**(б) и Cd-комплекса **3.19б**(в) в ДСМ в присутствии ТНТ.

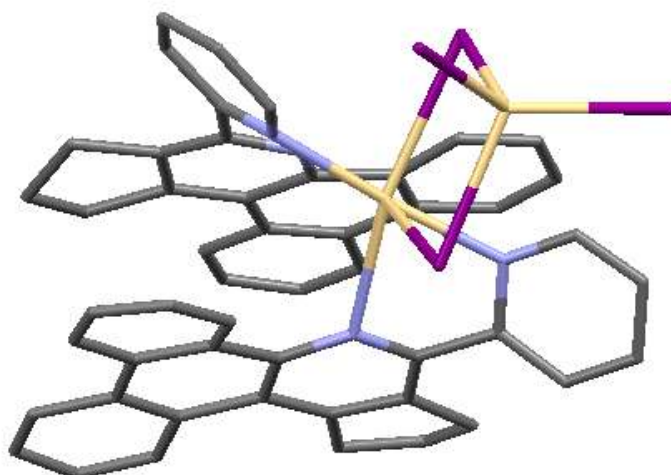


Рис. 4.6. Кристаллическая структура кадмиевого комплекса (**3.19б**) соединения **3.19**

Во всех случаях наблюдается более интенсивное тушение фотолюминесценции металлокомплексов **3.19а-б**, по сравнению со свободными лигандами. Согласно литературным данным этот факт связан с координацией нитрогрупп (оснований Льюиса) с координированными атомами металлов (кислот Льюиса) полиядерных лигандов, в свою очередь образующих пи-координированные молекулярные комплексы с нитросоединениями. Особенно характерно это проявляется при титровании соединений неароматическим изостерным аналогом тринитротолуола – гексогеном. В этом случае наибольший вклад в тушение сенсора в присутствии нитросоединений превносит Льюисовое взаимодействие нитрогрупп с хелатированным катионом металла. Так, флуоресцентное титрование **3.19** и **3.19а-б** (табл. 4.2, рисунок 4.5) выявляет более высокие константы тушения для металлокомплексов.

Данная закономерность становится еще более характерной при титровании полимера **4.12** и металлополимера **4.13** с Zn^{2+} растворами нитросоединений. Во всех случаях при титровании металлополимера **4.13** наблюдается *значительное* падение интенсивности фотолюминесценции в области спектра соответствующей испусканию полимерного металлокомплекса, что вызвано, по-видимому, преимущественным координированием нитросодержащих аналитов по данному фрагменту.

Во всех случаях полимеры использовались в концентрациях, при которой значение абсорбции в точке максимума поглощения составляет значение ($A \leq 0.1$), растворы нитросодержащих соединений были взяты в концентрациях от 0.005 до 0.05 М. В результате были зафиксированы значения констант (тушения) Штерна-Фольмера представленные в таблице 4.3.

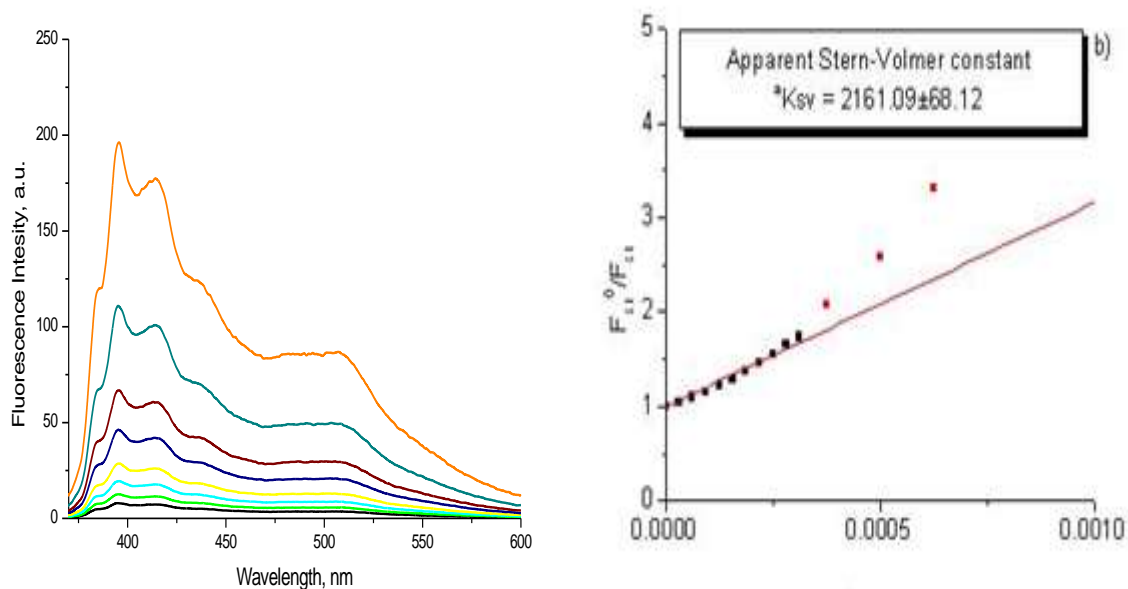


Рис. 4.7. Тушение полимера **4.12** в ДСМ раствором 0.5 М ТНТ

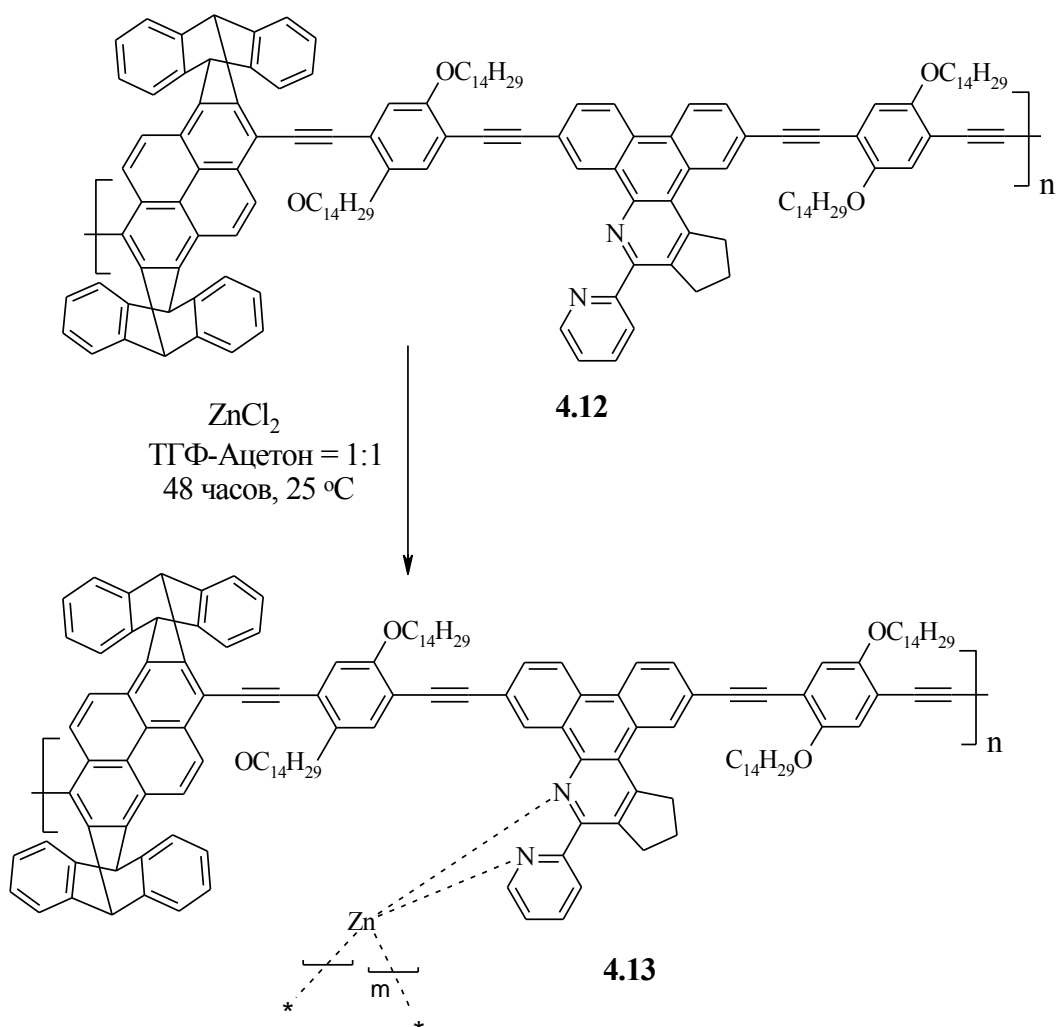


Таблица 4.4. Данные констант тушения Штерна-Фольмера K_a^{SV} при титровании соединений **4.12** и **4.13** растворами нитросоединений

Соед.	Лиганд 4.12 , $K_a^{SV} \cdot 10^3, \text{M}^{-1}$	Комплекс 4.13 , $K_a^{SV} \cdot 10^3, \text{M}^{-1}$
НБ	0.90	1.83
ДНТ	1.66	3.57
ТНТ	2.16	4.18
ПК	3.66	9.69
RDX	0.80	1.50

Возбуждение в области максимума поглощения.

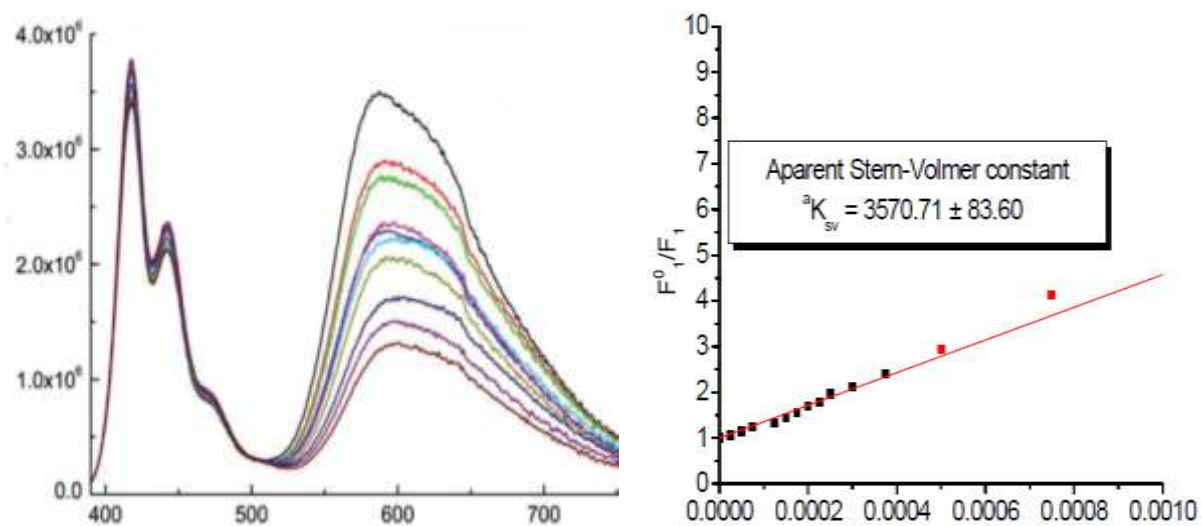


Рис. 4.8. Тушение Zn-металополимера **4.13** в тетрахлорэтане раствором 0.5 М 2,4-ДНТ

3. Возможность использования материалов и результатов НИР в образовательном процессе

Разработанные в ходе выполнения проекта методики получения лигндов будут использованы для новых лабораторных работ магистрантов при изучении курса «Химия гетероциклических соединений».

На основе экспериментов по анализу сенсорных характеристик полученных материалов предполагается разработать новые практические занятия и лабораторные работы для магистрантов, изучающих дисциплину «Теоретические и экспериментальные методы в химии».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований и проделанных работ на первом этапе работы были разработаны эффективные, патентно-чистые методы получения полимерных и неполимерных *лигандов*, содержащих полициклические гетероароматические системы. Полученные продукты являются впервые синтезированными соединениями и представляют собой перспективные сенсорные материалы для визуального обнаружения высокоэнергетических соединений. В частности, получены пиридилзамещенные производные изохинолинов, бензоизохинолинов, азатрифениленов с атомами азота в различных положениях. Изучены некоторые особенности протекания реакции аза-Дильса-Альдера с нитрофенил-1,2,4-триазидами и енаминами, изучены побочные продукты синтеза нитрофенилтриазинов взаимодействием 2-бромацетифенонов и двух эквивалентов гидразидов карбоновых кислот. Показана возможность введения в состав азатрифениленов функциональных групп, необходимых при вовлечении их в реакции полимеризации, получен первый образец полимера. Получены азатрифениленовые катионы в результате окислительной ароматизации октагидропредшественников. Все соединения получены с выходами от умеренных до хороших, удовлетворительной степени чистоты, их строение доказано соответствующим образом, в т.ч. с применением рентгено-структурного анализа. Вещества наработаны в достаточных для следующего этапа исследований количествах. В рамках работы в качестве интермедиатов были использованы арины, генерированные *in situ*, что на текущий момент является крайне перспективным направлением современной органической химии.

Проведен *литературный анализ методов фотолюминесцентного обнаружения высокоэнергетических веществ* с использованием металлоорганических хемосенсоров. Показано, что некоторые неполимерные лиганды способны к образованию высокоэффективных металлоорганических материалов при правильном подборе халатированного металла. Показано, что полученные материалы способны эффективно обнаруживать нитросодержащие соединения посредством тушения фотолюминесценции. Показана также высокая перспективность применения металлоорганических фотолюминесцентных полимеров для обнаружения нитроароматических соединений. Показана зависимость эффективности обнаружения нитроароматических соединений от структуры сенсора и типа полимерной матрицы. Так, для изготовления эффективного сенсорного материала для обнаружения нитроароматических соединений по-видимому наиболее перспективным является использование неполимерных гетероароматических хемосенсоров и их металлокомплексов, помещенных в наноструктурированные

полимерные матрицы органической (полиуретан, полиакрилат) или неорганической (силикагель) природы, полимерных хемосенсоров органического и органо-неорганического (металлоорганические соединения, металлоиды и т.д.), а также металло-органических супрамолекулярных архитектур трехмерного строения. Движущей силой для образования молекулярных комплексов между полученными хемосенсорами и аналитами (нитросоединениями) является как пи-пи взаимодействие с органическими лигандами, так и координирование нитрогрупп по хелатированному атому металла. При этом эффективным сенсорным откликом во всех случаях является тушение фотолюминесценции полученных материалов в присутствии нитросоединений.

Проведен *литературный анализ методов получения лигандов для металлоорганических хемосенсоров* для обнаружения нитроароматических соединений. Показано, что наиболее перспективными методами получения таких соединений являются реакции циклоконденсации с использованием жестких условий. Сравнительно мало внимания в литературе уделено использованию перспективных методологий синтеза полигетероциклических соединений – потенциальных лигандов – с использованием одностадийных процессов, основанных на прямой атаке циклического незамещенного атома углерода (гетеро)ароматической системы.

На втором этапе продемонстрирована возможность получения металлокомплексов из синтезированных лигандов различных типов, включая металлополимеры. Во всех случаях показана высокая эффективность металлокомплексов в качестве хемосенсоров для обнаружения нитросоединений. Данный факт позволяет продолжать развитие методов и приемов по использованию элементоорганических (металлоорганических) мономерных и полимерных соединений для визуального обнаружения нитросодержащих (взрывчатых) веществ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. J. Yinon. Detection of Explosives by Electronic Noses. *Anal. Chem.* **2003**, 99-105.
2. W. C. Trogler. NATO ASI Workshop, Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives / под ред. J. W. Gardner and J. Yinon. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004.
3. Y. Liu et. al. Fluorescence Analysis as an Effective Method Used in Micro/Trace Explosive Detection. *Central European Journal of Energetic Materials.* **2010**, 6(3), 303-311.
4. S. J. Toal, W.C. Trogler. Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2871–2883.
5. M.E. Germain, M.J. Knapp. Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2543–2555.
6. D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2537-2574.
7. S.J. Toal, W.C. Trogler. Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2871–2883.
8. J.S. Caygill, F. Davis, S.P.J. Higson. *Current Trends in Explosive Detection Techniques Talanta.* **2012**, 88, 14-29.
9. Y. Salinas. Optical chemosensors and reagents to detect explosives. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, Advance Article DOI: 10.1039/C1CS15173.
10. G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, 743-748.
11. M. Kleinerman. Energy migration in lanthanide chelates. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2370-2381.
12. M.L. Bhaumik, M.A. El-Sayed. Mechanism and rate of the intramolecular energy transfer process in rare-earth chelates. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 787-788.
13. M. Klessinger, J. Michl. Excited States and Photochemistry of Organic Molecules. New York: VCH, **1995**. 537 p.
14. T. Förster. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **1948**, 437, 55-75.
15. T. Förster 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7-17.
16. M.A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, **2000**, 403, 750-752.

-
17. J.C. Sanchez et. al. Lewis acid-base interactions enhance explosives sensing in silacycle polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2009**, 395(2), 387-392.
 18. K.J. Albert, D.R. Walt. High-Speed Fluorescence Detection of Explosives-like Vapors. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1947–1955.
 19. M.E. Germain, M. J. Knapp. Discrimination of Nitroaromatics and Explosives Mimics by a Fluorescent Zn(salicylaldimine) Sensor Array. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5422–5423.
 20. M.E. Germain et. al. Quenching Mechanism of Zn(Salicylaldimine) by Nitroaromatics. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6203–6211.
 21. K.J. Albert, D.R. Walt. High-Speed Fluorescence Detection of Explosives-like Vapors. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1947–1955.
 22. E.E. Castellano, O.J.R. Hodder, C.K. Prout, P.J. Sadler. Molecular Complexes. Part XI. Crystal and Molecular Structure of the 1 : 1 Complexes of 1,3,5-Trinitrobenzene and Bis-(N-t-butylsalicylideneiminato)-cobalt(II), -nickel(II), and -copper(II). *J. Chem. Soc. (A)*. **1971**, 2620-2627.
 23. K. Nishijima, T. Nozaki, H. Miyasaka, G. Mago, N. Matsumoto, H. Okawa. The 1:2 and 1:4 rr-Tr type molecular adducts of bis(N-alkyl-2-oxy-4-(1-naphthoyloxy)-benzaldiminato)copper(II) and 1,3,5-trinitrobenzene. *Inorganica Chimica Acta*. **1995**, 234, 131-137.
 24. M.E. Germain, T.R. Vargo, P.G. Khalifah, M.J. Knapp. Fluorescent Detection of Nitroaromatics and 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB) by a Zinc Complex: (salophen)Zn. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4422-4429.
 25. E.R. Menzel, K.K. Bouldin, R.H. Murdock. Trace Explosives Detection by Photoluminescence. *The Scientific World Journal*. **2004**, 4, 55-66.
 26. E.R.A. Lock, W.D. Mazzella, P. Margot. A new europium chelate as a fluorescent dye for cyanoacrylate pretreated fingerprints — EuTTAPhen: europium thenoyltrifluoroacetone ortho-phenanthroline. *J. Forensic Sci.* **1995**, 40, 654–658.
 27. S. Ghosh, P. S. Mukherjee. Self-Assembly of a Nanoscopic Prism via a New Organometallic Pt³ Acceptor and Its Fluorescent Detection of Nitroaromatics. *Organometal.* **2008**, 27, 316–319.
 28. A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong, J. Li. A Luminescent Microporous Metal–Organic Framework for the Fast and Reversible Detection of High Explosives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2334 –2338.

29. S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T.J. Emge, J. Li. New Microporous Metal-Organic Framework Demonstrating Unique Selectivity for Detection of High Explosives and Aromatic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4153–4155.
30. B. Gole, A.K. Bar, P.S. Mukherjee. Fluorescent metal–organic framework for selective sensing of nitroaromatic explosives. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 12137–12139.
31. X.-M. Hu et. al. One-step preparation of fluorescent inorganic-organic hybrid material used for explosive sensing. *Polymer Chem.* **2011**, *2*, 1124–1128.
32. A. Kumar et. al. Sensory response of pegylated and siloxanated 4,8-dimethylcoumarins: A fluorescence quenching study by nitro aromatics. *Sensors and Actuators, B: Chemical.* **2010**, *147*(1), 105–110.
33. S. J. Toal, Trogler W. C. P. 2871–2883; Germain M. E., Knapp M. J. P. 2543–2555.
34. A. Saxena et. al. Fluoroalkylated Polysilane Film as a Chemosensor for Explosive Nitroaromatic Compounds. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2181–2185.
35. J. C. Sanchez et. al. Lewis acid-base interactions enhance explosives sensing in silacycle polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* **2009**, *395*(2), 387–392.
36. H. Sohn, R.M. Calhoun, M.J. Sailor, W.C. Trogler. Detection of TNT and Picric Acid on Surfaces and in Seawater by Using Photoluminescent Polysiloles. *Angew Chem Int Ed Engl.* **2001**, *40*(11), P. 2104–2105.
37. S.J. Toal et. al. Selective detection of trace nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosive residues using a three-step fluorimetric sensing process: A tandem turn-off, turn-on sensor. *J. Forensic Sci.* **2007**, *52*, 79–83.
38. W. C. Trogler, 1–308.
39. Selective detection of trace nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosive residues using a three-step fluorimetric sensing process: A tandem turn-off, turn-on sensor. P. 79–83.
40. Ibid, 79–83.
41. J.C. Sanchez et. al. Synthesis, luminescence properties, and explosives sensing with 1,1-tetraphenylsilole- and 1,1-silafluorene-vinylene polymers. *Chem. Mat.* **2007**, *19*(26), 6459–6470.
42. Synthesis, luminescence properties, and explosives sensing with 1,1-tetraphenylsilole- and 1,1-silafluorene-vinylene polymers, 6459–6470.
43. J.C. Sanchez, W.C. Trogler. Efficient blue-emitting silafluorene-fluorene-conjugated copolymers: Selective turn-off/turn-on detection of explosives. *J. Mat. Chem.* **2008**, *18*(26), 3143–3156.

-
44. J. Yang et. al. Hollow silica nanospheres containing a silafluorene-fluorene conjugated polymer for aqueous TNT and RDX detection. *Chem. Commun.* **2010**, 46(36), 6804-6806.
45. S. Tao, G. Li, H. Zhu. Metalloporphyrins as sensing elements for the rapid detection of trace TNT vapor. *J. Mat. Chem.* **2006**, 16(46), 4521-4528.
46. B. Johnson-White et. al. Detection of organics using porphyrin embedded nanoporous organosilicas. *Biosensors and Bioelectronics.* **2007**, 22(6), 1154-1162.
47. P.D. Beer, M.G.B. Drew, A. Grieve, M.I. Ogden. Properties of Calix[4](aza)crown Derivatives. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3455-3465.
48. O.L. Carter, A.T. McPhail, G.A. Sim. Metal-Carbonyl and Metal-Nitrosyl Complexes. Part 11. Crystal and Molecular Structure of the Tricarbonylchromiurnanisole-1,3,5-Trinitrobenzene Complex. Crystal and Molecular Structure of the Tricarbonylchromiumanisole s-1,3,5-Trinitrobenzene Complex. *J. Chem. Soc. (A)*. **1966**, 822.
49. R. Lalde, J.V. Seyerl, L. Zsolnai, G. Huttner. Formation and Crystal and Molecular Structure of the Charge Transfer Complex Tricarbonylphenantrenchromium-1,3,5-Trinitrobenzene. *J. Organometallic Chem.* **1979**, 175, 185-191.
50. G.R. Whittell, M.D. Hager, U.S. Schubert, I. Manners. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers. *Nature materials.* **2011**, 10, 176-188.
51. F. Schlutter, A. Wild, A. Winter, M.D. Hager, A. Baumgaertel, C. Friebe, U.S. Schubert. Synthesis and Characterization of New Self-Assembled Metallo-Polymers Containing Electron-Withdrawing and Electron-Donating Bis(terpyridine) Zinc(II) Moieties. *Macromolecules.* **2010**, 43, 2759-2771.
52. M. Burnworth, S. J. Rowan, C. Weder. Fluorescent Sensors for the Detection of Chemical Warfare Agents. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7828-7836.
53. R.C. Smith, A.G. Tennyson, A.C. Won, S.J. Lippard. Conjugated Metallopolymers for Fluorescent Turn-On Detection of Nitric Oxide. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9367-9373.
54. C. W. Tang, S. A.Vanslyke. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
55. Y. W. Shi, M. M. Shi, J. C. Huang, H. Z. Chen, M. Wang, M. D. Lin, Y. G. Ma, H. Xu, B. Yang. *Chem Commun.*, **2006**, 1941.
56. C. Perez-Bolivar, S. Takizawa, G. Nishimura, V. A. Montes, P. Anzenbacher. High-Efficiency Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃) Complexes for Organic White-Light-Emitting Diodes and Solid-State Lighting. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9076-9082.
57. F. S. Chang, W. Chen, C. Wang, C. C. Tzeng, Y. L. Chen. Synthesis and antiproliferative evaluations of certain 2-phenylvinylquinoline (2-styrylquinoline) and 2-furanylvinylnquinoline derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, 18, 124-133.

-
58. J. P. Phillips, R. Breese, E. M. Barrall. *J. Chem. Soc.* **1959**, 24, 1104.
59. H. P. Zeng, T. T. Wang, X. H. Ouyang, Y. D. Zhou, H.-L. Jing, G. Z. Yuan, D. F. Chen, S. H. Du, H. Li, J. H. Zhou. 8-Hydroxyquinoline derivatives induce the proliferation of rat mesenchymal stem cells (rMSCs). *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 5446-5450.
60. V. P. Barberis, J. A. Mikroyannidis. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position. *Synthetic Metals*, **2006**, 156, 865-871.
61. W. A. E. Omar, O. E. O. Hormi. Synthesis of 4-(2-arylvinyl)-8-hydroxyquinolines via anhydrous Heck coupling reaction and the PL properties of their Al complexes. *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4422-4428.
62. Т. В. Ступина, Н. А. Малых, Э. В. Носова, Г. Н. Липунова, В.Н. Чарушин. Синтез и спектральные характеристики 8-гидроксн-6,7-дифтор-2-стирилхинолинов. *Всероссийская научная молодежная школа-конференция: Тез. докл. – Омск*, **2012**, 404.
63. M. A. Katkova, Y. A. Kurskii, G. K. Fukin, A. S. Averyushkin, A. N. Artamonov, A. G. Vitukhnovsky, M.N. Bochkarev. *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, 358, 3625.
64. M. Iwamuro, T. Adachi, Y. Wada, T. Kitamura, N. Nakashima, S. Yanagida. Photosensitized Luminescence of Neodymium(III) Coordinated with 8-Quinolinolates in DMSO-d₆. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 1359.
65. S. W. Magennis, A. J. Ferguson, T. Bryden, T. S. Jones, A. Beeby, I. D. W. Samuel. Time-dependence of erbium(III) tris(8-hydroxyquinolate) near-infrared photoluminescence: implications for organic light-emitting diode efficiency. *Synth. Met.* **2003**, 138, 463.
66. S. Penna, A. Reale, R. Pizzoferrato, G. M. Tosi Beleffi, D. Musella, W.P. Gillin. Near-infrared photoluminescence of erbium tris(8-hydroxyquinoline) spin-coated thin films induced by low coherence light sources. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 21106.
67. O. H. Park, S. Y. Seo, B. S. Bae, J. H. Shin. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2787.
68. R. VanDeun, P. Fias, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans. Rare-Earth Nitroquinolates: Visible-Light-Sensitizable Near-Infrared Emitters in Aqueous Solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 302.
69. R. VanDeun, P. Fias, P. Nockemann, A. Schepers, T. N. Parac-Vogt, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans. Rare-Earth Quinolates: Infrared-Emitting Molecular Materials with a Rich Structural Chemistry. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8461.
70. J. Ouyang, L. Li, Z. Tai, G. Wang. *Chem. Commun.* **1997**, p. 815.
71. S. Comby, D. Imbert, A.S. Chuavin, J.C. Bunzli. Stable 8-Hydroxyquinolate-Based Podates as Efficient Sensitizers of Lanthanide Near-Infrared Luminescence. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 732.

-
72. M. E. Germain, M. J. Knapp. Discrimination of Nitroaromatics and Explosives Mimics by a Fluorescent Zn(salicylaldimine) Sensor Array. *J. Amer. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5422-5423.
73. M. E. Germain et al. Quenching Mechanism of Zn(Salicylaldimine) by Nitroaromatics. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6203-6211.
74. D. Udhayakumari, S. Saravanamoorthy, S. Velmathy, M. Ashok. *Tetrahedron Letters*. **2011**, *52*, 4631-4635.
75. W. Bi, T. Wei, X. Lue, Y. Hui, J. Song, S. Zhao, W. K. Wong, R. A. Jones. *New Journal of Chemistry*, **2009**, *33*, 2326-2334.
76. M. Salehi, M. Amirnasr, K. Mereiter. *Journal of Iranian Chemical Society*. **2010**, *7*, 740-751.
77. P. Singh, R. Tripathi, R.K. Verma, G. C. Nandi, M. S. Singh, A. Gupta. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. **2010**, *185*, 2142-2151.
78. A. Hille, R. Gust. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **2010**, *45*, 5486-5492.
79. R. S. Subba, R. V. Koteswara, E. Dadapeer, R. C. Naga. *Journal of Chemical Research, Synopses*, **2009**, *7*, 410-413.
80. С. Ю. Меньшиков, И. П. Коленко, Л. А. Петров, М. И. Кодесс. *Журнал органической химии*, **1988**, *24*, 2451-2453.
81. V. Joshi, S.K. Jain, N. K. Kaushik. *Journal of the Indian Chemical Society*. **1993**, *70*, 997-100.
82. Q. Wang, R. Ding, N. Wang, D. Zhang, J. Li. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. **2010**, *636*, 861-864.
83. S. R. Borhade, S. B. Waghmode. *Indian Journal of Chemistry, Sect. B: Organic chemistry Including Medicinal Chemistry*. **2010**, *49*, 565-572.
84. C. M. Raj, C. P. Prabhakaran. *Indian Journal of Chemistry, Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal.* **1995**, *34*, 652-654.
85. S. Kashanian, M.B. Gholivand, F. Ahmadi, A. Taravati, A. H. Colagar. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2007**, *67*, 472-478.
86. P.S. Chitilappilly, K.K.M. Yusuff. *Indian Journal of Chemistry, Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal.* **2008**, *47*, 848-853.
87. S. Y. Lee, B. Kater, B. Bonitzki, A. Prokop, A. Hille, H. Scheffier, R. Gust, C. Frias, S. Woelfl. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2010**, *53*, 6064-6070.
88. L. J. Chen, Y. J. Xiang, F. M. Mei, G. X. Li. *Kinetics and Catalysis*. **2010**, *51*, 672-677.
89. Y. Li, Q. Ma, Q. Chen, Q.F. Zhang, H.T. Shi. *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences*. **2011**, *66*, 324-328.
90. X. Wang, G. Wu, W. Wei, Y. Sun. *Transition Metal Chemistry*. **2010**, *35*, 213-220.

-
91. P. H. Lin, M. Murugesu, W. B. Sun, M. F. Yu, G. M. Li, P. F. Yan. *Chemical Communications*. **2011**, 47, 10993-10995.
92. S.S. Mandal, K.I. Ansari, J.D. Grant. Apoptotic and anti-tumor activities of metallo-salens. *Патент США* 326061, 2009.
93. J. P. Wan, S. F. Gan, J. M. Wu, Y. Pan. *Green Chemistry*. **2009**, 11, 1633-1637.
94. О. В. Котова, С. В. Елисеева, Н. П. Кузьмина, А. С. Аверюшкин, Л. С. Лепнев, А. А. Ващенко, А. Г. Витухновский, А. Ю. Рогачев. *Известия АН, сер. хим.* **2008**, 57, 1846-1855.
95. K. Pradhan, A. K. Nanda, K. Selvaraj. *Chemistry Letters*. **2010**, 39, 1078-1079.
96. S. D. Kim, J. M. Seol. *Journal of the Korean Chemical Society*; **2012**, 56, 228-235.
97. A. A. Nejo, G. A. Kolawole, A. O. Nejo, T. V. Segapelo, C. J. Muller. *Australian Journal of Chemistry*. **2011**, 64, 1574-1579.
98. O. Lavastre, I. Illitchev, G. Jegou, P.H. Dixneuf. *Journal of the American Chemical Society*; **2002**, 124, 5278-5279.
99. R. Vilar, A. A. Arnal, S. Neidle, J. Reed. Telomerase inhibitors. Международная заявка 128968, 2007.
100. C. R. Bhattacharjee, G. Das, P. Mondal, N.V.S. Rao. Novel photoluminescent hemi-disclike liquid crystalline Zn(II) complexes of [N₂O₂] donor 4-alkoxy substituted salicyldimine Schiff base with aromatic spacer. *Polyhedron*, **2010**, 29, 3089-3096.
101. G. W. Coates, S. D. Allen, C. Cohen, K. Peretti, H. Ajiro. Isotactic specific catalyst for direct production of highly isotactic poly (propylene oxide) or highly isotactic poly (butylene oxide). Патент США 262164, 2008.
102. J. Nakayama, T. Iwata, Y. Matsushima, Y. Hori. Platinum complex. Европейский патент 1623973, 2006.
103. J. Woeltinger, J. E. Baekvall, A. Zsigmond. *Chemistry--A European Journal*. **1999**, 5, 1460-1467.
104. P. Wu, D. L. Ma, C. H. Leung, S. C. Yan, N. Zhu, C. M. Che, R. Abagyan. *Chemistry-A European Journal*. **2009**, 15, 13008-13021.
105. Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, A. A. Al-Ghzawi, W. AlMomani. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*; **2011**, 81, 570-577.
106. B. Sreekanth, G. Krishnamurthy, H. S. B. Naik, B. Vinaykumar, N. Sharath, T. K. Vishnuvardhan. *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids*, **2011**, 30, 83-96.
107. C. R. Bhattacharjee, P. Mondal, P. Goswami. *Inorganica Chimica Acta*. **2012**, 387, 86-92.
108. V. Oliveri, G. Vecchio. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **2011**, 46, 961-965.

109. J. Zhang, X. Zhu, W.K. Wong, W.Y. Wong, F. Zhao, D. Ma. *Journal of Materials Chemistry*; **2012**, 22, 16448-16457.
110. A. A. Abdel Aziz. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*. **2011**, 41, 384–393.
111. S. O. Bahaffi, A. A. Abdel Aziz, M. M. El-Naggar. *Journal of Molecular Structure*; **2012**, 1020, 188-196.
112. A. A. A. Aziz, I. H. A. Badr, I. S. A. El-Sayed. Synthesis, spectroscopic, photoluminescence properties and biological evaluation of novel Zn(II) and Al(III) complexes of NOON tetradentate Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2012**, 97, 388-396.
113. L. Zhou, P. Cai, Y. Feng, J. Cheng, H. Xiang, J. Liu, D. Wu, X. Zhou. Synthesis and photophysical properties of water-soluble sulfonato-Salen-type Schiff bases and their applications of fluorescence sensors for Cu²⁺ in water and living cells. *Analytica Chimica Acta*, **2012**, 735, 96-106.
114. Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, W. AlMomani, A. A. Al-Ghzawi. Syntheses, characterization, biological activities and photophysical properties of lanthanides complexes with a tetradentate Schiff bases ligand. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2011**, 81, 570-577.
115. H. J. Jung, D. Y. Lee, D. O. Jang, N. Singh. *Tetrahedron Letters*. **2010**, 51, 3962–3965.
116. M. Mariappan, M. Suenaga, A. Mukhopadhyay, B. G. Maiya. Synthesis, structure, DNA binding and photonuclease activity of a nickel (II) complex with a *N,N'*-Bis(salicylidene)-9-(3,4-diaminophenyl)acridine ligand. *Inorganica Chimica Acta*, **2012**, 390, 95-104.
117. S. Y. Liu, D. G. Nocera. *Journal of the American Chemical Society*. **2005**, 127, 5278-5279.
118. S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger. *Journal of the American Chemical Society*. **2010**, 132, 14367-14369.
119. Y. F. Ran, C. Blum, S. X. Liu, S. Decurtins, L. Sanguinet, E. Levillain. *Tetrahedron*. **2011**, 67, 1623-1627.
120. R. M. Amin, N. S. Abdel-Kader, A. L. El-Ansary. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2012**, 95, 517–525.
121. A. E. V. Gorden, X. Wu. 2-Quinoxalinol Salen Compounds and Uses Thereof. Патент США 286968, 2009.
122. G. Magadur, G. Charron, F. Bouanis, V. Huc, T. Mallah, J.S. Lauret, E. Norman, C. S. Cojocaru, S. Gomez-Coca, E. Ruiz. *Journal of the American Chemical Society*. **2012**, 134, 7896–7901.

123. L. Chen, T. Ishizuka, D. Jiang, J. Kim, H. Ihee, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki. *Journal of the American Chemical Society*. **2009**, *131*, 7287–7292.
124. T. Matsunaga, N. Koshino, H. Higashimura. Metal complex and use thereof. Патент US 318681, 2009.
125. S. M. Abdallah, M.A. Zayed, G. G. Mohamed. Synthesis and spectroscopic characterization of new tetradentate Schiff base and its coordination compounds of NOON donor atoms and their antibacterial and antifungal activity. *Arabian Journal of Chemistry*, **2010**, *3*, 103-113.
126. S. Yadav, M. Ahmad, K. S. Siddiqi. Metal-ion directed synthesis of N2O2 type chelate complexes of Ni(II), Cu(II) and Zn(II): Spectral, thermal and single crystal studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2012** (in press).
127. C.-J. Chen, I.-W. Wang, H.-S. Sheu, G.-H. Lee, C. K. Lai. Metallomesogens derived from benzoxazoles–salicylaldimine conjugates. *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 8120-8130.
128. Q. Su, Q.-L. Wu, G.-H. Li, X.-M. Liu, Y. Mu. Bis-salicylaldiminato zinc complexes: Syntheses, characterization and luminescent properties. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 5053-5060.
129. V. Liuzzo, W. Oberhauser, A. Pucci. Synthesis of new red photoluminescent Zn(II)-salicylaldiminato complex. *Inorganic Chemistry Communications*, **2010**, *13*, 686-688.
130. Z. Zhou, W. Li, X. Hou, L. Chen, X. Hao, C. Redshaw, W.-H. Sun. Synthesis, structure and photophysical properties of 2-benzhydryl-4-methyl-6-(aryliminomethyl)phenol ligands and the zinc complexes thereof. *Inorganica Chimica Acta*, **2012**, *392*, 292-299.
131. M. Shakir, A. Abbasi, A. U. Khan, S. N. Khan. Synthesis and spectroscopic studies on the Schiff base ligand derived from condensation of 2-furaldehyde and 3,3'-diaminobenzidine, L and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II): Comparative DNA binding studies of L and its Cu(II) and Zn(II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2011**, *78*, 29-35.
132. F. Lam, M. Feng, K.S. Chan. *Tetrahedron*. **1999**, *55*, 8377–8384.
133. T. Matsunaga, N. Koshino, H. Higashimura, H. Hamamatsu. Modified metal complex and use thereof. Европейский патент 2133336, 2009.
134. T. Matsunaga, N. Koshino, H. Higashimura, Y. Yusuke. Cyclic compounds, its metal complex, and modified metal complex. Европейский патент 2239263, 2010.
135. M. Iwata, T. Matsunaga, N. Koshino, H. Higashimura. Ring compound. Европейский патент 2399918, 2011.
136. S. X. Liu, C. Michel, M. Schmittel. *Organic Letters*. **2000**, *2*, 3959-3962.
137. S. Comby, D. Imbert, C. Vandevyver, J. C. Bunzli. *Chem-Eur. J.* **2007**, *13*, 936.

-
138. T. Arslan, C. Ogretir, M. Tsiouri, J.C. Plakatouras, N. Hadjiliadis. *J. Coord. Chem.* **2007**, 60, 699.
139. M. Albrecht, S. Mirtschin, O. Osetska, S. Dehn, D. Enders, R. Frohlich, T. Pape, E.F. Hahn. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3276.
140. F. Rizza, A. Papagni, F. Meinardi, R. Tubino, M. Ottonelli, G. F. Musso, G. Dellepiane. *Synth. Met.* **2004**, 147, 143.
141. M. Albrecht, O. Osetska, J. Klankermayer, R. Frohlich, F. Gumi, J. C. G. Bunzli. Enhancement of near-IR emission by bromine substitution in lanthanide complexes with 2-carboxamide-8-hydroxyquinoline. *Chem. Commun.* 2007, 1834.
142. M. Albrecht, O. Osetska, R. Frohlich, J. C. G. Bunzli, A. Aebischer, F. Gumi, F. Hamacek. Highly Efficient Near-IR Emitting Yb/Yb and Yb/Al Helicates. *J. Amer. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14178.
143. N. M. Shavaleev, R. Scopelliti, F. Gumi, J. C. G. Bunzli. Near-Infrared Luminescence of Nine-Coordinate Neodymium Complexes with Benzimidazol-Substituted 8-Hydroxyquinolines. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9055-9068.
144. Y. Liu, Z. Yang. Crystal structures, antioxidation and DNA binding properties of Eu(III) complexes with Schiff-base ligands derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxyaldehyde and three aroylhydrazines. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2009**, 103, 1014-1022.
145. J. C. Dias, A. Soriano-Portillo, M. Clemente-Léon, C. Giménez-Saiz, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, E. Coronado. Synthesis and characterization of [Fe(III)(qsal)₂][M(III)(pds)₂] (M = Cu, Au). *Inorganica Chimica Acta*, **2007**, 360, 3843-3847.
146. B.-Y. Li, Y.-M. Yao, Y.-R. Wang, Y. Zhang, Q. Shen. Synthesis, reactivity and structural characterization of ytterbium complexes bearing a tridentate [O,N,N] Schiff base ligand. *Polyhedron*, **2011**, 30, 207-212.
147. Т. В. Трашахова, Э. В. Носова, П. А. Слепухин, М. С. Валова, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин. Синтез и фотофизические свойства (2-фенилхиназолин-4-ил)гидразонов 2-гидроксibenзальдегидов и Zn(II) комплексов на их основе. *Известия Академии наук, серия химическая*. **2011**, (11), 2302-2307.
148. Э. В. Носова, Т. В. Ступина, Н. А. Малых, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин. [2-(6,7-дифторхиноксалин-2-илметелен) амино]фенол и координационные соединения на его основе. *Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования»: Тез. докл.*, Москва, **2012**, 254.

-
149. N. Henry, M. Lagrenée, F. Abraham. Solvothermal synthesis, a new preparative route to mononuclear lanthanide complexes with in situ built N₄O₂ hexadendate Schiff base. Synthesis and crystal structure of N,N'-bis[(2-salicylideneamino)ethyl]ethane-1,2-diamine nitrato[O,O]Erbium(III) hydrate. *Inorganic Chemistry Communications*, **2008**, *11*, 1071-1074.
150. B.-D. Wang, Z.-Y. Yang, D.-W. Zhang, Y. Wang. Synthesis, structure, infrared and fluorescence spectra of new rare earth complexes with 6-hydroxy chromone-3-carbaldehyde benzoyl hydrazone. *Spectrochimica Acta Part A*, **2006**, *63*, 213–219.
151. J. X. Yu, F. M. Liu, W. J. Lu, *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 74.
152. T.-R. Li, Z.-Y. Yang, B.-D. Wang, D.-D. Qin. Synthesis, characterization, antioxidant activity and DNA-binding studies of two rare earth(III) complexes with naringenin-2-hydroxybenzoyl hydrazone ligand. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2008**, *43*, 1688-1695.
153. S. Tommasini, D. Raneri, R. Ficarra, M. L. Calabro', R. Stancanelli, P. Ficarra, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2004**, *35*, 379-387.
154. Миронов А. Ф. Методы получения природных порфиринов и их аналогов. / В кн. Порфирины: структура, свойства, синтез // Под ред. Н. С. Ениколопяна, 1985, М.: Наука, С. 299.
155. Дж. Джоуль, К. Милс. Химия гетероциклических соединений. 2-е изд. – М.: Мир, 2004. – 728 с.
156. Т. Н. Ломова. Основы синтеза и механизмы химических превращений порфиринов и их аналогов. Часть 1: Текст лекций / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2006.- 78 с.
157. K. Kimura, T. Amemiya, K. Kobayashi. METHOD OF PROVING AUTHENTICITY, SIGNAL CONVERSION METHOD, POLYMER WELDING METHOD, METHOD OF PRODUCING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE, INK FOR PRINTING, TONER, AND HEAT RAY-SHIELDING MATERIAL, EACH USING NAPHTHALOCYANINE COMPOUND, AND METHOD OF PRODUCING NAPHTHALOCYANINE COMPOUND. Патент США 311911, 2011.
158. Европейский патент 2404970, 2012.
159. J.S. Campbell, K. Carr, R.J. Griffiths. METALOXYPHTHALOCYANINE COMPOUNDS. Международная заявка 20529, 2004.

-
160. G. Gümrükçü, G. K. Karaoğlu, A. Erdoğan, A. Gül, U. Avcıata. A novel phthalocyanine conjugated with four salicylideneimino complexes: Photophysics and fluorescence quenching studies. *Dyes and Pigments*, **2012**, 95, 280-289.
161. K. Mahata, M. L. Saha, M. Schmittel. *Journal of the American Chemical Society*. **2010**, 132, 15933–15935.
162. Патент Германии 809912 (1950).
163. M. Heiber. *Chem. Berichte*. **1928**, 61, 2150.
164. M. OKAJIMA, T. KAWAI, T. TAKIGUCHI, K. SUZUKI, A. SENOO, T. HASEGAWA, K. OKINAKA. PHENANTHROLINE COMPOUND AND ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICE USING SAME. Международная заявка 26870, 2004.
165. M. Hoshito, T. YANO. PHENANTHROLINE DERIVATIVES AND THEIR USE AS LIGANDS. Международная заявка 30566, 2011.
166. N. N. Sergeeva, G. M. Vaz, M. O. Senge, M. Donnier-Marechal, A.M. Davies. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. **2011**, 21, 4385–4388.
167. S. Jakobsen, M. Tilset. *Tetrahedron Letters*; **2011**, 52, 3072–3074.
168. A.D. Cian, E. DeLemos, J.L. Mergny, T. P. Teulade-Fichou, D. Monchaud. *Journal of the American Chemical Society*. **2007**, 129, 1856–1857.
169. M. Okajima, N. Yamada. DIINDENOPICENE COMPOUND AND ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICE USING THE SAME. Международная заявка 40631, 2011.
170. J.S. Wu, P.F. Wang, X.H. Zhang, S.K. Wu. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2007**, 67, 281–286.
171. G.R. Pabst, O.C. Pfiiller, J. Sauer. The new and simple ‘LEGO’ system: Synthesis and reactions of ruthenium(II) complexes. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8045-8064.
172. G.R. Pabst, O.C. Pfiiller, J. Sauer. The new and simple ‘LEGO’ system: Its application for the synthesis of 6-oligopyridyl-1,5,12-triazatriphenylenes. *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 8825-8828.
173. X.H. Zou, B.H. Ye, H. Li, J.G. Liu, Y. Xiong, L.N. Ji. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1423–1428.
174. G. Albano, P. Belser, L. De Cola, M.T. Gandolfi. *Chem. Commun.*, **1999**, 1171–1172.
175. G.R. Pabst, O.C. Pfüller, J. Sauer. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8045-8064.
176. A. Rykowski, D. Branowska, J. Kielak. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 3657-3659.
177. V.N. Kozhevnikov, O.V. Shabunina, D.S. Kopchuk, M.M. Ustinova, B. König, D.N. Kozhevnikov. *Tetrahedron*, **2008**, 64, 8963-8973.

-
178. A.M. d'A. R. Gonsalves, M.V.D. Pinho e Melo, T.L. Gilchrist. *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 6821-6826.
179. S. Diring, P. Retailleau, R. Ziessel. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 8069-8073.
180. V. N. Kozhevnikov, D. N. Kozhevnikov, O. V. Shabunina, V. L. Rusinov and O. N. Chupakhin, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 1791.
181. I. A. Utepova, A. E. Lakhina, M. V. Varaksin, I. S. Kovalev, V. L. Rusinov, P. A. Slepukhin, M. I. Kodess and O. N. Chupakhin, *Russian Chemical Bulletin, Int. Ed.*, **2008**, *57*, 2156.
182. R. H. Mitchell, Y.-H. Lai and R. V. Williams, *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 4733.
183. H. Deng, J. Li, K.C. Zheng, Y. Yang, H. Chao, L.N. Ji. *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, *358*, 3430-3440.
184. F. H. Case, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 931.
185. E. K. Unver, S. Tarkuc, C. Tanyeli, L. Toppare and Y. A. Udum, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, *48*(8), 1714.
186. F. Dewhurst and P. K. J. Shah, *J. Chem. Soc. C*, **1969**, 1503.
187. P. Luliński and L. Skulski, *Bull. Chem Soc. Jpn.*, **1999**, *72*, 115.
188. D. Chaudhuri, K. J. van Schooten, S. Liu, J. M. Lupton, H. Wettach, E. Sigmund and S. Hoeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*(42), 7714.
189. K. Brunner, A. van Dijken, H. Boerner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen and B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(19), 6035.
190. (a) S. C. De, *Quarterly Journal of the Indian Chemical Society*, **1927**, *4*, 183; (b) J. Schmidt and H. Bürkert, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1927**, 1356; (c) S. C. De, *J. Ind. Chem. Soc.*, **1930**, *7*, 361.
191. V. N. Kozhevnikov, M. M. Ustinova, P. A. Slepukhin, A. Santoro, D. W. Bruce and D. N. Kozhevnikov, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**(26), 4096.
192. A. H. Younws, L. Zhang, R. J. Clark, L. Zhu L, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 7861.
193. (a) H. S. Joshi, R. Jamshidi, Y. Tor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2722; (b) J. C. Loren, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 754.
194. (a) G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *277*, 225; (b) W. Goodall, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.*, **2001**, 2514.
195. A. Cappelli, M. Anzini, S. Vomero, L. Mennuni, F. Makovec et al, *Journal of Medicinal Chemistry*, **1998**, *41*, 728.
196. W. Baratta, M. Ballico, K. Siega, S. Magnolia, P. Rigo, S. Baldino, G. Chelucci, E. Herdtweck, *Chemistry A European Journal*, **2008**, *14*(30), 9148.

-
197. Н.И. Коротких, А.Ю. Червинский, С.Н. Баранов, Л.М. Капкан, О.П. Швайка, *ЖОрХ*, **1979**, 15, 962.
198. L. Kunhao, G. Huang, Zh. Xu, P.J. Carroll. *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179(12), 3688-3694.
199. F.H. Herbstein, M. Kaftory. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1975**, 31, 60-67.
200. W. Shu, C. Guan, W. Guo, C. Wang, Y. Shen. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, P. 3075-3081.
201. J.C. Sanchez, A.G. DiPasquale, A.A. Mrse, W.C. Trogler. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395, 387-392.
202. I.N. Egorov, I.S. Kovalev, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin. *Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, **2010**, 65, 1359-1363.
203. A. Tang, E. J. Lien, M. M. C. Lai, *J. Med. Chem.*, **1985**, 28, № 8, 1103-1107.
204. J. Milton, S. Wren, S. Wang, A. Folkes, I. Chuckowree, T. Hancox, W. Miller, S. Sohal. *Международная заявка* WO65389 (2004).
205. D.V. Jarikote, W. Li, T. Jiang, L.A. Eriksson, V. Paul, P.V. Murphy, *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, 19(2), 826-835.
206. B. L. Chenard, W. M. Welch, J. F. Blake, T. W. Batler, A. Reinhold, F. E. Ewing, F. S. Menniti, M. J. Pagnozzi, *J. Med. Chem.*, **2001**, 44, 1710-1714.
207. M. O'Rourke, S. A. Lang, Jr., E. Cohen, *J. Med. Chem.*, **1977**, 20, 723.
208. F.H. Case, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 931-933.
209. J.S. Yang, T.M. Swager. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5321-5322.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Таблица 1. Кристаллографические данные металлокомплекса **4.5a**

Empirical formula	C ₃₈ H ₃₆ N ₆ O ₄ Zn (C ₃₂ H ₂₂ N ₄ O ₂ Zn·2C ₃ H ₇ NO)
Temperature/K	295(2)
Crystal size	0.25 × 0.20 × 0.15
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	21.429(3)
b/Å	10.2256(3)
c/Å	17.0330(2)
β/°	117.49
V/Å ³	3310.7(4)
Z	4
μ/mm ⁻¹	0.793
D _c /g cm ⁻³	1.417
Reflections collected	14041
Unique reflections	3386
Observed reflections [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	1810
R _{int}	0.0609
R ₁ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0469
R _w [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.1108
GOOF	1.004
Δρ _{min} /Δρ _{max} e ⁻ /cm ⁻³	0.522/-0.185
θ range for data collection	2.70 ⁰ to 26.39 ⁰

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°) металлокомплекса **4.5a**

Bond	Length (Å)	Angle	(°)
Zn(1)-O(1)	2.074(2)	O(1)-Zn(1)-N(2)	79.26(9)
Zn(1)-N(2)	2.087(2)	O(1)-Zn(1)-N(1)	151.25(9)
Zn(1)-N(1)	2.346(2)	N(2)-Zn(1)-N(1)	73.68(9)
O(1)-C(11)	1.290(4)	C(11)-O(1)-Zn(1)	112.72(18)
N(1)-C(2)	1.317(4)	C(2)-N(1)-C(10)	118.3(2)
N(1)-C(10)	1.368(4)	C(2)-N(1)-Zn(1)	110.14(19)
N(2)-C(1)	1.277(4)	C(10)-N(1)-Zn(1)	130.76(19)
N(2)-C(12)	1.396(4)	C(1)-N(2)-C(12)	127.3(3)
C(12)-C(11)	1.424(4)	C(1)-N(2)-Zn(1)	119.9(2)
C(2)-C(1)	1.456(4)	C(12)-N(2)-Zn(1)	112.62(18)
C(1)-H(1A)	0.9300	C(13)-C(12)-N(2)	125.1(3)
C(3)-C(2)	1.413(4)	N(2)-C(1)-C(2)	118.5(3)
C(10)-C(9)	1.397(4)	C(16)-C(11)-C(12)	116.0(3)
C(10)-C(5)	1.430(4)	O(1)-C(11)-C(16)	122.4(3)
C(11)-C(16)	1.411(4)	O(1)-C(11)-C(12)	121.5(3)
		N(1)-C(2)-C(1)	117.1(3)
		N(1)-C(2)-C(3)	123.1(3)
		N(2)-C(12)-C(11)	113.2(3)
		N(1)-C(10)-C(9)	119.9(3)
		N(1)-C(10)-C(5)	121.4(3)

Таблица 3. Длины связей (Å) и валентные углы (°) металлокомплекса **4.3**

Bond	Length (Å)	Angle	(°)	Angle	(°)
Zn1 O1	1.9833(16)	O1 Zn1 O1	124.23(9)	C6 C7 F2	120.8(2)
Zn1 O2	1.997(4)	O1 Zn1 O2	122.2(5)	C6 C7 C8	122.5(2)
Zn1 N1	2.1690(18)	O1 Zn1 O2	113.3(5)	F2 C7 C8	116.6(2)
F1 C8	1.353(3)	O1 Zn1 O2	113.3(5)	C1S N1S C3S	118.5(3)
F2 C7	1.353(3)	O1 Zn1 O2	122.2(5)	C1S N1S C2S	121.6(3)
O1 C9	1.312(3)	O2 Zn1 O2	13.9(4)	C3S N1S C2S	119.9(3)
N1 C2	1.318(3)	O1 Zn1 N1	80.89(7)	F1 C8 C9	119.6(2)
N1 C10	1.365(3)	O1 Zn1 N1	93.83(6)	F1 C8 C7	118.1(2)
C9 C8	1.378(3)	O2 Zn1 N1	101.5(4)	C9 C8 C7	122.3(2)
C9 C10	1.432(3)	O2 Zn1 N1	89.7(4)	N1 C2 C3	120.6(2)
C10 C5	1.412(3)	O1 Zn1 N1	93.83(6)	N1 C2 C1	118.6(2)
C6 C7	1.346(3)	O1 Zn1 N1	80.89(7)	C3 C2 C1	120.8(2)
C6 C5	1.412(3)	O2 Zn1 N1	89.7(4)	C3 C4 C5	120.4(2)
C7 C8	1.397(3)	O2 Zn1 N1	101.5(4)	C4 C3 C2	120.4(2)
N1S C1S.	1.339(5)	N1 Zn1 N1	168.77(10)	C4 C5 C10	116.6(2)
N1S C3S	1.428(4)	C9 O1 Zn1	113.40(15)	C4 C5 C6	124.2(2)
N1S C2S	1.442(4)	C2 N1 C10	119.53(19)	C10 C5 C6	119.2(2)
C1 C2	1.492(3)	C2 N1 Zn1	131.56(16)	O1S C1S N1S	126.9(5)
C2 C3	1.416(3)	C10 N1 Zn1	108.27(14)	O2 O2 Zn1	83.1(2)
C4 C3	1.351(3)	O1 C9 C8	123.6(2)	C13 O2 Zn1	157.5(13)
C4 C5	1.394(3)	O1 C9 C10	120.9(2)	C13 O2 Zn1	128.1(6)
O1S C1S	1.132(5)	C8 C9 C10	115.6(2)	C13 N2 C12	120.5(7)
C13 O2	1.244(9)	N1 C10 C5	122.5(2)	C13 N2 C11	120.2(4)
C13 N2	1.342(8)	N1 C10 C9	115.6(2)	C12 N2 C11	119.3(8)
C11 N2	1.455(9)	C5 C10 C9	121.9(2)		
C12 N2	1.448(7)	C7 C6 C5	118.6(2)		